#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63-214752

⑤Int Cl.4 G 03 C

識別記号 庁内整理番号 43公開 昭和63年(1988)9月7日

7/32 7/42

7915-2H 審査請求 未請求 発明の数 2 (全55頁)

ハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法 69発明の名称

> 到特 願 昭62-49081

29出 願 昭62(1987)3月4日

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会 恵 ⑫発 明 者 坂 上

一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会 73発 明 者 市 嶋

补内

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式 ①出 願 人

会社

細

ハロゲン化銀写真感光材料及 発明の名称 びその処理方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲ ン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料 において、下記一般式(I)で表わされる漂白促 進剤放出型カプラーを含有することを特徴とする ハロゲン化銀写真感光材料。

## 一般式(I)

 $A-(L_1)_v-B-(L_2)_w-Z$ 

式中、Aは現像主業酸化体との反応により、  $(L_1)_v$ -B- $(L_2)_w$ -Z との結合が開裂する基を 表わし、L1 はAより開裂後B-(L2)<sub>w</sub>-Z との 結合が開裂する基を表わし、Bは $A+L_1$ )。より 開裂した後、現像主楽酸化体と反応して(L2)<sub>w</sub>−Z との結合が開裂する基を表わし、LaはBより開 裂した後2との結合が開裂する基を表わし、2は A-(L<sub>1</sub>)<sub>w</sub>-B-(L<sub>2</sub>)<sub>w</sub> より開裂後、漂白促進作 用を示す基を表わす。 v および w は 0 または / を

表わす。

(2) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲ ン化銀乳剤脂を有し、下配一般式(I)で表わさ れる漂白促進剤放出型カプラーを含有するハロゲ ン化銀写真感光材料を発色現像後、水洗すること なしに額白定着浴中で処理することを特徴とする ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

#### 一般式(I)

 $A-(L_1)_v-B-(L_2)_w-Z$ 

式中、Aは現像主楽酸化体との反応により、  $(L_1)_v$ -B- $(L_2)_w$ -Z との結合が開裂する基を 表わし、LiはAより開製後B-(L2)<sub>-</sub>-Z との 結合が開裂する基を表わし、Bは $A+L_1$ )。より 開裂した後、現像主楽隊化体と反応して(L2)<sub>w</sub>-Z との結合が開裂する基を表わし、L2はBより開 裂した後々との結合が開裂する基を表わし、なは  $A-(L_1)_v-B-(L_2)_w$  より開裂後、漂白促進作 用を示す夢を表わす。vおよびwはoまたは/を 表わす。

3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、漂白促進剤放出型カプラーを含むハロゲン化銀写真感光材料に関する。

#### (従来の技術)

源白工程を含む方法によつて色素像を形成するのに有用な写真材料は公知でありかつ市場で使用されている。このような材料をよび方法は、例えばザ・テォリー・オブ・ザ・フォトグラフイック・プロセス(The Theory of the

Photographic Process)、第4版、
T.H. James編集、462~463頁かよび33

よ~36/頁に記載されている。このような写真
材料に漂白促進剤放出型カプラーを使用すること
は、Research Disclosure、/973年、
Item 低//449かよび特開昭6/-20/
247号に記載されている。

しかしながら、これらの漂白促進剤放出カプラーの離脱基である漂白促進剤は、現像液が未使用の状態ではある程度の効果を有するが、現像液等が漂白液、漂白定着液にもちこまれた通常のラン

白促進効果が劣化することは現像液から漂白液に 持ちこまれた亜硫酸イオンによつてチオール、も しくはジスルフィドがチオールスルフオネートイ オンになり、現像級への吸着力をうしなつてしま うことに原因があると考えられる。

よつて、これら公知の漂白促進剤放出カプラー は実際のランニング状態での漂白促進効果が不十 分であり、更に改良が望まれていた。

又、カップリング位置にチオエーテル基を有するカプラーは、例えば米国特許第3、227、554号、同4、293、691号に記載されている。これらのカプラーはいわゆるDIRカプラー、2当量カプラーとしては有用であるが、漂白促進効果としては不充分であり、むしろ悪化させるものもあつた。

(発明が解決しようとする問題点)

従つて本発明の目的は、

第1にランニング状態においても顔白促進効果 が劣化しない新規な顔白促進剤離脱カプラーを提 供することである。 ニング状態では漂白促進効果がかなり劣化すると とを見出した。

この現象は以下のように考えられる。

現像液中で漂白促進剤離脱カプラーから離脱された漂白剤は、現像銀に吸着する。この場合の活性種はチオール又はジスルフィド体ということができるが、いずれか特定することはむずかしい。がチオールは空気酸化等によつてジスルフィドを生成する(特にアルカリ溶液中で速い)ことが知られており(日本化学会編 "新寒験化学講座 第14巻" p1731、丸善(1978))、現像処理中にはジスルフィドになつているのではないかと推察される。

さて、生成した脱銀促進剤であるチォール又は ジスルフイドは現像液中に存在する亜硫酸イオン によつて攻撃をうけチオールスルフオネートを生 成することが知られている(L.C. Schoroeter "Sulfur Dioxide"、p./ 4 4、

Pergamon Press (1966)に記載がある)。 よつて、前述のようにランニング状態において漂

第2 に緩聚白速度が速く、迅速処理が可能なハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

上記の目的は、

(1) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式(I)で表わされる源白促進剤放出型カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料、

#### および

(2) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、下記一般式(I)で表わされる漂白促進剤放出型カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を、発色現像後、水洗することなしに漂白定着浴中で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

によつて達成された。

一般式(I)

$$A - (L_1)_v - B - (L_2)_w - Z$$

式中、Aは現像主楽酸化体との反応により、 $(L_1)_v$ -B- $(L_2)_w$ -Z との結合が開裂する基を表わし、 $L_1$  はAより開裂後 B- $(L_2)_w$ -Z との結合が開裂する基を表わし、BはA+ $L_1$  $)_v$  より開裂した後、現像主楽酸化体と反応して $(L_2)_w$ -Z との結合が開裂する基を表わし、 $L_2$  はBより開裂した後 Z との結合が開裂する基を表わし、Z は A- $(L_1)_v$ - $B(L_2)_w$ より開裂後漂白促進作用を示す基を表わす。 v および w は o または f を表わす。

一般式(I)で表わされる化合物が現像時に Zを放出する反応過程は下記の反応式によつて表わされる。

$$A - (L_1)_{\overline{V}} B - (L_2)_{\overline{W}} Z \xrightarrow{T^{\bigoplus}}$$

$$(L_1)_{\overline{V}} B - (L_2)_{\overline{W}} Z \rightarrow B - (L_2)_{\overline{W}} Z$$

$$\xrightarrow{T^{\bigoplus}} (L_2)_{\overline{W}} Z \longrightarrow Z$$

式中、A、L1、B、L2、Z、vかよびwは

プラー残基(例えばまーピラゾロン型、ピラゾロイミダゾール型、ピラゾロトリアゾール型なでのカプラー残基)、シアンカプラー残基(例えばフェノール型、ナフトール型などのカプラー残基)、および無量色カプラー残基(例えばインダノン型、アセトフエノン型などのカプラー残基)が挙げられる。また、米国特許第4、3/5、070号、同4、183、752号、同3、961、959号または同4、171、223号に記載のヘテロ環型のカプラー残基であつてもよい。

一般式(I)においてAがカプラー残基を褒わすときAの好ましい例は下記一般式(Cp-1)、(Cp-2)、(Cp-3)、(Cp-4)、(Cp-5)、(Cp-7)、(Cp-8)、(Cp-9)または(Cp-10)で表わされるカプラー残基であるときである。これらのカプラーはカップリング速度が大きく好ましい。

一般式(I)において説明したのと同じ意味を表わし、 $T^{\Theta}$  は現像主薬酸化体を表わす。

上記反応式において、 $B-(L_2)_{\overline{W}}Z$  より  $(L_2)_{\overline{W}}Z$  を生成する反応が本発明の優れた効果を特徴づける。すなわちこの反応は $T^{\oplus}$  と  $B-(L_2)_{\overline{W}}Z$  との二次反応である。つまりその反応速度はおのおのの漫度に依存する。したがつて  $T^{\oplus}$  が多量に発生しているところでは $B-(L_2)_{\overline{W}}Z$  は  $(L_2)_{\overline{W}}Z$  をただちに生成する。それと対照的に $T^{\oplus}$  が少量しか発生していないところでは  $B-(L_2)_{\overline{W}}Z$  を遅く生成する。このような反応過程が上記反応過程と相まつてZの作用を効果的に発現する。

次に一般式(I)で示される化合物について詳 しく詳明する。

一般式(I)においてAは詳しくはカプラー残 基または酸化還元基を扱わす。

Aがカプラー残基を扱わすとき公知のものが利用できる。例えばイエローカプラー残基(例えば 開鎖ケトメチレン型カプラー残基)、マゼンタカ

一般式 ( C p - 2 )

一般式 ( Cp-3 )

一般式(Cp-5)

一般式(Cp-6)

一般式(Cp-7)

一般式(Cp-1)

説明する。以下でR41は脂肪族基、芳香族基また は複素環基を表わし、R42は芳香族基または複素 環基を表わし、R43、R44をよびR45は水素原 子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。

R<sub>51</sub> は R<sub>41</sub> と同じ意味を表わす。 R<sub>52</sub> および R<sub>53</sub> は各々 R<sub>42</sub> と同じ意味を表わす。 R<sub>54</sub> は R<sub>41</sub> と同じ意味の基、 R<sub>41</sub> CON-基、 R<sub>41</sub> N-基、 R<sub>43</sub> R<sub>43</sub>

R<sub>41</sub>SO<sub>2</sub>N-基、R<sub>41</sub>S-基、R<sub>48</sub>O-基、 I R<sub>43</sub>

たはN≡C-基を表わす。R<sub>55</sub> はR<sub>41</sub> と同じ意味を表わす。R<sub>56</sub> かよびR<sub>57</sub> は各々R<sub>43</sub> 基と同じ意味の基、R<sub>41</sub>S-基、R<sub>43</sub>O-基、R<sub>41</sub>CON-R<sub>43</sub>

R<sub>41</sub>SO<sub>2</sub>N-基を表わす。R<sub>58</sub>はR<sub>41</sub>と同じ意味の | | R<sub>48</sub> 一般式(Cp-9)

上式においてカップリング位より派生している 自由結合手は、カップリング離脱基の結合位置を を表わす。

上式において、R<sub>51</sub>、R<sub>52</sub>、R<sub>53</sub>、R<sub>54</sub>、R<sub>55</sub>、R<sub>56</sub>、R<sub>56</sub>、R<sub>57</sub>、R<sub>58</sub>、R<sub>59</sub>、R<sub>60</sub>、R<sub>61</sub>、R<sub>62</sub> またはR<sub>63</sub>が耐拡散基を含む場合、それは炭素数の総数がよないしょの、好ましくは!のないしょのになるように選択され、それ以外の場合、炭素数の総数は!よ以下が好ましい。ビス型、テロマー型またはポリマー型のカプラーの場合には上記の懺換基のいずれかが二価基を表わし、繰り返し単位などを連結する。との場合には炭素数の範囲は規定外であつてもよい。

以下にR51~R63、dおよびeについて詳しく

基を表わす。R59はR41と同じ意味の基、

R<sub>43</sub>NCON-基、R<sub>43</sub>NSO<sub>2</sub>N-基、R<sub>41</sub>O-基、

R<sub>44</sub> R<sub>45</sub> R<sub>44</sub> R<sub>45</sub>

R41 S-基、ハロゲン原子または R41 N- 基を表わ ! R43

す。 d は o たいし 3 を 表わす。 d が 複数のとき 複数個の R 5 e は同じ 置換基または 異なる 置換基を 表わす。 またそれぞれの R 5 e が 2 価 基と たつて 連結し、 環状構造を形成してもよい。 環状構造を形成 するための 2 価 基の 例としては

は 0 ないし 4 の整数、 g は 0 ないし 2 の整数、 を 各々表わす。 R 60 は R 41 と同じ意味の基を拠わす。 R 61 は R 41 と同じ意味の基を拠わす。 R 62 は R 41 と同じ意味の基、 R 41 CONH-基、 R 41 OCONH-基、 R 41 S O 2 NH-基、 R 43 NCON-素、

l I R44 R45

ン原子または R<sub>41</sub> N-基を表わす。 R<sub>63</sub> は R<sub>41</sub> と | | R<sub>43</sub>

同じ意味の基、R<sub>43</sub>CON-基、R<sub>43</sub>NCO-基、 | | R<sub>44</sub> R<sub>44</sub>

R<sub>41</sub>SO<sub>2</sub>N-基、R<sub>43</sub>NSO<sub>2</sub>-基、R<sub>41</sub>SO<sub>2</sub>-基、 i R<sub>44</sub> R<sub>44</sub>

 $R_{43}$ OCO-基、 $R_{43}$ O-SO $_2$ -基、 $^{\prime}$ -基、 $^{\prime}$ -基を扱わす。 =トロ基、シアノ基または $R_{43}$ CO-基を扱わす。 =は $^{\prime}$ ないし $^{\prime}$ 0整数を扱わす。複数個の $R_{62}$ または $R_{63}$ があるとき各々同じものまたは異なる ものを表わす。

上記において脂肪族基とは炭素数!~32、好

ジニル基、ノーイミダゾリル基、ノーインドリル基、フタルイミド基、ノ、3、4ーチアジアゾールーユーイル基、ペンゾオキサゾールーユーイル基、ユーキノリン基、ユ、4ージオキソーノ、3ーイミダゾリジンー5ーイル基、ユ,4ージオキソーノ、3ーイミダゾリジンー3ーイル基、スクシンイミド基、フタルイミド族、ノ、ユ、4ートリアゾールーユーイル基またはノーピラゾリル基が挙げられる。

前配脂肪族炭化水素基、芳香族基本よび複素環 基が健換基を有するとき代表的な置換基としては、 ハロゲン原子、R470-基、R468-基、

R<sub>46</sub>SO<sub>2</sub>N-基、R<sub>47</sub>NSO<sub>2</sub>-基、R<sub>46</sub>SO<sub>2</sub>-基、 I R<sub>47</sub>

R<sub>47</sub>OCO-基、R<sub>47</sub>NCON-基、R<sub>46</sub>と同じ意味 ! ! R<sub>48</sub> R<sub>49</sub> ましくは / ~ 2 2 の 飽和または不飽和、 鎖状また は環状、直鎖または分散、 置換または無置換の脂 防族炭化水素基である。代表的な例としては、メ ナル基、エチル基、 プロピル基、 イソプロピル基、 ブチル基、 (t) - ブチル基、 (i) - ブチル基、 (t) - ア ミル基、 ヘキシル基、 シクロヘキシル基、 2 - エ チルヘキシル基、 オクチル基、 / , / , 3 . 3 -テトラメチルブチル基、 デシル基、 ドデシル基、 ヘキサデシル基、 またはオクタデシル基が挙げら れる。

芳香族基とは炭素数 6~20、好ましくは量換 もしくは無置換のフェニル基、または置換もしく は無置換のナフチル基である。

複素環基とは炭素数1~20、好ましくは1~7の、複素原子として留素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から選ばれる、好ましくは3員ないし3員環の置換もしくは無置換の複素環基である。複素環基の代表的な例としては2ーピリジル基、4ーピリジル基、2ーテエニル基、2ープリル基、2ーピリジル基、ピラジニル基、2ーピリミ

 $R_{47}OSO_2$ -基、シアノ基または=トロ基が挙げられる。ことで $R_{46}$  は脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表わし、 $R_{47}$ 、 $R_{48}$  および $R_{49}$  は各々脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表わす。脂肪族基、芳香族基または複素環基の意味は前に定義したのと同じ意味である。

次に $R_{51} \sim R_{63}$ 、d および e の好ましい範囲について説明する。

R<sub>51</sub>は脂肪族基または芳香族基が好ましい。 R<sub>52</sub>、R<sub>53</sub> およびR<sub>55</sub> は芳香族基が好ましい。 R<sub>54</sub>はR<sub>41</sub>CONH-基、またはR<sub>41</sub>-N-基が好ま

しい。 $R_{56}$  および $R_{57}$  は脂肪族基、 $R_{41}O$ -基、または $R_{41}S$ -基が好ましい。 $R_{58}$  は脂肪族基または芳香族基が好ましい。-般式( $C_{p}$ -6)において $R_{59}$  はクロール原子、脂肪族基または

R41CONH- 基が好ましい。 d は / または 2 が好ましい。 R60 は芳香族基が好ましい。 一般式 (Cp-7) において R59 は R41 CONH - 基が好ましい。 一般式 (Cp-7) において d は / が好ましい。 R61は脂肪族基または芳香族基が好ましい。 一般式 (Cp-8) において e は 0 または / が好ましい。 R62 としては R41 OCONH - 基、 R41 CONH - 基、または R41 SO2 NH - 基が好ましくこれらの 関換位置はナフトール環の 5 位が好ましい。 一般式 (Cp-9) において R63 としては R41 CONH - 基、 R41 NSO2 - R41 N

基、R<sub>41</sub>SO<sub>2</sub>-基、R<sub>41</sub>NCO-基、ニトロ基また I R<sub>43</sub>

はシアノ基が好ましい。

- 一般式(Cp-10)においてR63 はR43NCO | | R44
- 基、 $R_{43}$ OCO-基または $R_{43}$ CO-基が好ましい。 次に $R_{51} \sim R_{63}$ の代表的な例について説明する。  $R_{51}$ としては(t)-プテル基、4-メトキシフェ

Rs4 としては3-(2-(2, 4-ジーtーアミ ルフエノキシ)ブタンアミドトペンズアミド基、 3-{4-(2,4-ジ-t-アミルフエノキシ) プタンアミドトペンメアミド基、ユークロローま ーテトラデカンアミドアニリノ基、よー(2,4 ージーt-アミルフエノキシアセトアミド) ペン メアミド基、ユークロロータードデセニルスクシ ンイミドアニリノ基、ユークロローまー(ユー (3-1-ブチル-4-ヒドロキシフフエノキシ) テトラデカンアミドトアニリノ基、ユーユジメ チルプロパンイミド基、ユー(ヨーペンタデシル フェノキシ)プタンアミド基、ピロリジノ基また はN.N-ジプチルアミノ基が挙げられる。R<sub>55</sub> としては、2、4、6ートリクロロフエニル基、 ユークロロフエニル基、2、5ージクロロフエニ ル基、2,3-ジクロロフエニル基、2,6-ジ クロロー4ーメトキシフエニル基、4-(2-(2、4-ジーヒーアミルフエノキシ)プタンア ミドトフエニル基または2。6ージクロロー4ー メタンスルホニルフエニル基が好ましい例である。

ニル基、フエニル基、3-{2-(2,4-ジー 1-アミルフエノキシ)プタンアミド)フエニル 基、4-オクタデシルオキシフエニル基主たはメ チル基が挙げられる。R52およびR53としては2 ークロローメードデシルオキシカルボニルフエニ ル基、ユークロローケーヘキサデシルスルホンア ミドフエニル基、ユークロローターテトラデカン アミドフエニル基、ユークロローまー(4-(2. **4-ジーt-Tミルフエノキシ)ブタンTミド)** フエニル基、ユークロローよー(ユー(ユ、4ー ジーt-Tミルフエノキシ)ブタンアミド)フエ ニル基、ユーメトキシフエニル基、ユーメトキシ ーォーテトラデシルオキシカルポニルフエニル基、 2-クロローナー(/-エトキシカルボニルエト キシカルボニル)フエニル基、2-ピリジル基、 2-クロローまーオクチルオキシカルボニルフエ ニル基、2,4-ジクロロフエニル基、2-クロ ローター(ノードデシルオキシカルボニルエトキ シカルボニル)フエニル基、2-クロロフエニル 基またはユーエトキシフエニル基が挙げられる。

Rssとしてはメチル基、エチル基、イソプロピル 基、メトキシ基、エトキシ基、メチルチオ基、エ チルチオ基、3-フエニルウレイド基、3-プチ ルウレイド基、または3-(2,4ージーt-ア ミルフエノキシ)プロピル基が挙げられる。 R57 としては3-{2,4-ジーtーアミルフエノキ シープロピル基、ヨー〔4ー〔ユー〔4ー(4ー ヒドロキシフエニルスルホニル)フエノキシ〕テ トラデカンアミド}フエニル]プロピル基、メト キシ基、エトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ 基、メチル基、ノーメチルーユー〔ユーオクチル オキシーよー〔ユーオクチルオキシーゟー( / , 1,3,3ーテトラメチルプチル)フエニルスル ホンアミド]フエニルスルホンアミド}エチル基、 3- (4- (4- ドデシルオキシフエニルスルホ ンアミド)フエニル〉プロピル苺、ノ、ノージメ チルーユー{ユーオクチルオキシーター(ノ.). 3. 3ーテトラメチルブチル)フエニルスルホン アミド~エチル蒸、またはドデシルチオ基が挙げ られる。Rsgとしてはユークロロフエニル基、ペ

ンタフルオロフエニル基、ヘプタフルオロプロピ ル基、1~(2,4~ジーtーアミルフエノキシ) プロピル基、3-(2、4ージー1ーアミルフエ ノキシ)プロピル基、2、4-ジーt-アミルメ チル基、またはフリル基が挙げられる。Rsgとし てはクロル原子、メチル基、エチル基、プロピル 基、ブチル基、イソプロピル基、2-(2、4-ジーt-Tミルフエノキシ)ブタンTミド苺、1 - ( 2 、 4 - ジー t - アミルフエノキシ) ヘキサ ンアミド基、ユー(ユ,4ージーtーオクチルフ エノキシ)オクタンアミド基、2-(2-クロロ フエノキシ)テトラデカンアミド基、4,4-ジ メチルプロペンアミド基、ユー{チー(チーヒド ロキシフエニルスルホニル)フエノキシ)テトラ デカンアミド苺、またはユー(ユー(ユ,4ージ ーt-Tミルフエノキシアセトアミド)フエノキ シ】プタンアミド基が挙げられる。Raoとしては 4 ーシアノフエニル基、4 ーシアノフエニル基、 4-ブチルスルホニルフエニル基、4-プロピル スルホニルフエニル基、4-エトキシカルポニル

フェニル基、4-N,N-ジエチルスルフアモイ ルフエニル基、3、4ージクロロフエニル基また は3ーメトキシカルボニルフエニル基が挙げられ る。Re1としてはドデシル基、ヘキサデシル基、 シクロヘキシル基、ブチル基、3-(2,4-ジ - t-アミルフエノキシ)プロピル基、4-(2, 4-ジーt-アミルフエノキシ)プチル基、3-ドデシルオキシプロピル基、ユーテトラデシルオ キシフエニル基、tっプチル基、ユー(ユーヘキ シルデシルオキシ)フエニル基、ユーメトキシー 5ードデシルオキシカルボニルフエニル基、ユー ブトキシフエニル基またはノーナフチル基が挙げ られる。Reaとしてはイソプチルオキシカルボニ ルアミノ基、エトキシカルポニルアミノ基、フェ ニルスルホニルアミノ基、メタンスルホンアミド 基、ブタンスルホンTミド基、4-メチルベンゼ ンスルホンアミド基、ベンズアミド基、トリフル オロアセトアミド基、ヨーフエニルウレイド基、 ブトキシカルボニルアミノ基、またはアセトアミ ド基が挙げられる。Reaとしては2、4-ジーt

ーアミルフエノキシアセトアミド基、 2 ー (2,4 ー ジー t ー アミルフエノキシ) ブタンアミド基、 N ー メチルー N ー オクタデシルスルフアモイル基、 N 、 N ー ジオクチルスルフアモイル基、ドデシルオキシカルポニル基、 クロール 原子、 フツ紫原子、 ニトロ基、シアノ基、 N ー 3 ー (2,4 ー ジー t ー アミルフエノキシ) プロピルスルフアモイル基、メタンスルホニル基、 N ー (4 ー (2,4 ー ジー t ー アミルフエノキシ) ブチル ) カルバモイル基またはヘキサデシルスルホニル基が挙げられる。

一般式(I)においてAが酸化量元差を表わす とき、詳しくは下記一般式(II)で表わされるも のである。

## 一般式(Ⅱ)

$$A_1 - P - (X = Y)_p - Q - A_2$$

式中、PおよびQはそれぞれ独立に酸素原子または置換もしくは無置換のイミノ基を表わし、n個のXおよびYの少なくとも/個は

-(L<sub>1</sub>)-B(L<sub>2</sub>)-Zを世換基として有するメチ

PおよびQが債換または無債換のイミノ茶を表わすとき、好ましくはスルホニル基またはアシル 基で債換されたイミノ基であるときである。

、 とのときPおよびQは下記のように表わされる。

ととに\*印は $A_1$  または $A_2$  と結合する位置を表わし、\*\*印は $-(X=Y)_n$  の自由結合手の一方

と結合する位置を表わす。

式中、Gで表わされる基は炭素数/~32、好 ましくは1~22の直鎖または分枝、鎖状または 環状、熱和または不飽和、置換または無置換の脂 肪族基(例えばメチル基、エチル基、ペンジル基、 フェノキシブチル基、イソプロピル基など)、炭 素数6~10の置換または無置換の芳香族基(例 えばフエニル基、4-メチルフエニル基、1-ナ フチル恙、4ードデシルオキシフエニル蒸など)、 またはヘテロ原子として窒素原子、イオウ原子も しくは酸素原子より選ばれる4員ないして負環の 複素環基(例えばユーピリジル基、ノーフエニル ー4ーイミダゾリル港、2ーフリル港、ペンゾテ エニル基など)が好ましい例である。

一般式(II)においてPおよびQは好ましくは それぞれ独立に酸素原子または一般式(N-/) で表わされる基である。

A<sub>1</sub> およびA<sub>2</sub> がアルカリにより除去されうる 蓋(以下、プレカーサー基という)を表わすとき、 好ましくはアシル苺、アルコキシカルポニル基、

を有するメチン基である場合を除いて他のXおよ びYが置換もしくは無置換のメチン基であるとき である。

一般式(II)で表わされる基のなかで特に好ま しいものは下記一般式(Ⅲ)または(Ⅳ)で表わ される。

#### 一般式(II)

一般式(N)

式中、\*印は(L1), B(L2), Z の結合する 位置を表わし、P、Q、A1 およびA2 は一般式 (Ⅱ)において説明したのと同じ意味を表わし、

アリールオキシカルポニル蒸、カルバモイル蒸、 イミドイル基、オキサゾリル基、スルホニル基を どの加水分解されりる基、米国特許第4.009, 029号に記載の逆マイケル反応を利用した型の プレカーサー募、米国特許第4.310.612 号に記載の環開裂反応の後発生したアニオンを分 子内求核基として利用する型のプレカーサー基、 米国特許第3.674.478号、同3.932, 480号もしくは同3,993,661号に記載 のアニオンが共役系を介して電子移動しそれによ り開裂反応を起こさせるプレカーサー基、米国特 許4,335,200号に記載の環開裂後反応し たアニオンの電子移動により開裂反応を起こさせ るプレカーサー基または米国将許4.363.8 65号、同4、410、618号に記載のイミド メチル基を利用したプレカーサー基が挙げられる。 一般式(II)において好ましくはPが酸素原子 を表わし、A2が水素原子を表わすときである。 一般式(II)においてさらに好ましくは、Xお

よび Y が、 置換蓋 として - (L1) - B - (L2) - Z

R64は置換基を扱わし、qはO、/ないし3の整 数を表わす。 qが1以上のとき1つ以上のR64は 同じでも異なつていてもよく、また2つのR64が 隣接する炭素上の置換基であるときにはそれぞれ 2 価基となつて連結し環状構造を表わす場合も包 含する。そのときはペンセン縮合環となり例えば ナフタレン類、ペンゾノルボルネン類、クロマン 類、インドール類、ペンゾチオフエン類、キノリ **ン類、ペンソフラン類、 4 、 3 ー ジヒドロペンゾ** フラン類、インダン類、またはインデン類などの 環構造となり、とれらはさらに/個以上の置換基 を有してもよい。とれらの縮合環に置換基を有す るときの好ましい置換基の例、およびRe4が縮合 環を形成していないときのRa4の好ましい例は以 下に挙げるものである。すなわち、R41基、ハロ ゲン原子、R430-基、R43S-基、R43NCO-

基、R43 OOC-基、R41 SO2-基、R43 NSO2-R44

R44

基、R<sub>43</sub>CON-基、R<sub>41</sub>SO<sub>2</sub>N-基、R<sub>43</sub>CO-基、 I R<sub>43</sub> R<sub>43</sub>

R<sub>41</sub>COO-苏、R<sub>41</sub>SO-茜、R<sub>43</sub>NCON-茜、シ l ! R<sub>44</sub>R<sub>45</sub>

アノ基、R410CON−基、R430SO2−基、

R<sub>43</sub> O

基が挙げられる。

ととでR41、R43、R44 およびR45 は前に脱明したのと同じ意味である。R64の代表的な例としては以下の例が挙げられる。すなわち、メチル基、エチル基、 t ーブテル基、メトキシ基、メチルチオ基、ドデシルテオ基、 3 ー (2, 4 ー ジーt ー T ミルフエノキシ)プロピルチオ基、 N ー 3 ー (2, 4 ー ジーt ー T ミルフエノキシ)プロピルチオーンプロピルがモイル基、NーメテルーNーオクタデシルカルバモイル基、メトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、プロピルカルバモイル

昭60-249/48号および同60-249/49号に記載があり下記一般式で表わされる基である。ことに\*印は一般式(II)において左側に結合する位置を表わし、\*\*印は一般式(II)において右側に結合する位置を表わす。

式中、Wは酸素原子、イオウ原子または-N-! R<sub>67</sub>

基を表わし、 $R_{65}$  および  $R_{66}$  は水素原子または置換基を表わし、 $R_{67}$  は置換基を表わし、t は / または 2 を表わす。 t が 2 のとき、 2 つの

す。 R<sub>65</sub> および R<sub>66</sub> が置換基を表わすときおよび R<sub>67</sub> の代表的な例は各々 R<sub>69</sub> 基、 R<sub>69</sub>CO-基、 基、ヒドロキシル基またはN, N-ジオクチルカ ルバモイル基が挙げられる。2つのR64が環構造 を形成する例としては

られる。

一般式(Ⅲ)および(N)において、PおよびQは好ましくは酸素原子を表わす。

一般式(III)および(IV)において $A_1$  および  $A_2$  は好ましくは水素原子を表わす。

一般式(I)においてL1 およびL2 で表わされる基は本発明においては用いても用いなくてもよい。用いない方が好ましいが、目的に応じて適宜選択される。L1 およびL2 で表わされる基を用いるときには以下の公知の連結基などが挙げられる。

(1) ヘミアセタールの開裂反応を利用する基 例えば米国特許第4,/46,396号、特開

- 基が挙げられる。ととで $R_{69}$ は前に説明した $R_{41}$ と同じ意味の基であり、 $R_{70}$ は $R_{43}$ と同じ意味の基である。 $R_{65}$ 、 $R_{66}$  および $R_{67}$  の各々は 2 価基を表わし、連結し、環状構造を形成する場合も包含される。一般式(T-/)で表わされる基の具体的例としては以下のような基が挙げられる。

\*-SCH2-\*\*

(2) 分子内求核競換反応を利用して開裂反応を 起こさせる基

例えば米国特許第4,248,962号に記載 のあるタイミング基が挙げられる。下記一般式で 表わすことができる。

$$*-Nu-Link-E-**$$

式中、\*印は一般式(II)において左側に結合 する位置を表わし、\*\*印は一般式(II)におい て右側に結合する位置を表わし、Nu は求核基を 表わし、酸素原子またはイオウ原子が求核種の例 であり、Eは求電子基を表わし、Nu より求核攻 撃を受けて\*\*印との結合を開裂できる基であり、 LinkはNuとEとが分子内求核置換反応するこ とができるように立体的に関係づける連結基を表 わす。

一般式(T-2)で表わされる基の具体例としては例えば以下のものである。

(3) 共役系に沿つた電子移動反応を利用して開 裂反応を起こさせる基

例えば米国特許第4, 409, 323号または 同4, 421, 843号に記載があり、下記一般 式で表わされる基である。

$$* - W \leftarrow C = C \xrightarrow{1} CH_2 - * *$$

$$R_{65}R_{66}$$

式中、\*位、\*\* 印、W、Res、Ree および t は (T-I) について説明したのと同じ意味を表わす。具体的には以下のようた基が挙げられる。

(4) エステルの加水分解による開裂反応を利用 する基

例えば西独公開等許第2.626,3/5号に 記載のある連結基であり以下の基が挙げられる。 式中\*印および\*\*印は一般式(T-/)につい て説明したのと同じ意味である。

#### 一般式(Tーょ)

(5) イミノケタールの開製反応を利用する基例えば米国特許第4.546,073号に記載のある連結基であり、以下の一般式で表わされる基である。

# 一般式(T-6)

式中、\*印、\*\*印およびWは一般式(T-/)において説明したのと同じ意味であり、Res はRe7 と同じ意味を表わす。一般式(T-6)で表わされる基の具体的例としては以下の基が挙げられる。

式中、 $V_1$  および $V_2$  は最換基を表わし、 $V_3$ 、 $V_4$ 、 $V_5$  および $V_6$  は競素原子または置換もしくは無置換のメテン基を表わし、 $V_7$  は置換基を表わし、x が複数のとき  $V_7$  は同じものまたは異なるものを表わし、x が連結して環状構造を形成してもよい。 $V_8$  は-CO-基、 $-SO_2-基$ 、酸素原子

一般式(I)においてBで<mark></mark>をわされる蒸は、詳しくはA- $(L_1)_v$ より開裂した後カプラーとなる基またはA- $(L_1)_v$ より開裂した後酸化還元基となる基である。

カプラーとなる基としては例えばフェノール型カプラーの場合では水酸基の水素原子を除いた酸素原子にかいて $A-(L_1)_v$ と結合しているものである。また $s-ピラゾロン型カプラーの場合には<math>s-ヒドロキシピラゾールに互変異性した型のヒドロキシル基より水素原子を除いた酸素原子にかいて<math>A-(L_1)_v$ と結合しているものである。これらの例ではそれぞれ $A-(L_1)_v$ より離脱して初めてフェノール型カプラーまたは $s-ピラゾロン型カプラーとなる。それらのカップリング位には<math>(L_2)_{\overline{w}}$  Z を有するのである。

Bが $A-(L_1)_v$  より開裂してカプラーとなる基を表わすとき、好ましくは下配一般式(V)、(V)、(V)、(V)、(V)、(V)。

または置換イミノ基を扱わし、V8 は
-V8-N とともにょ員ないしょ員環を構
\* V10 \*\*

成するための非金属原子群を表わし、 $V_{10}$  は水素原子または置換基を表わす。但し $V_{1}$  および $V_{2}$  がそれぞれ 2 価基を表わし、連結して 0、\*\*

とともにょ員ないしる異環を形成してもよい。

V<sub>1</sub> は好ましくはR<sub>71</sub> 蒸を表わし、V<sub>2</sub> はR<sub>72</sub> 基、R<sub>72</sub>CO-基、R<sub>73</sub>NCO-基、R<sub>72</sub>SO<sub>2</sub>-基、 I R<sub>74</sub>

R72S-基、R72O-基、またはR73SO2N-基が ! R74

好ましい例である。 $V_1$  および $V_2$  が連結して環を形成したときの例としてはインデン類、インドール類、ピラゾール類、またはペンゾチオフエン類が挙げられる。

 $V_3$ 、 $V_4$ 、 $V_5$ 、または $V_6$  が置換メチン基を表わすとを好ましい置換基としては $R_{71}$  基、

R<sub>73</sub>O-基、R<sub>71</sub>S-基、またはR<sub>71</sub>CONH-基が 挙げられる。

V<sub>7</sub> の好ましい例としてはハロダン原子、R<sub>71</sub> 基、R<sub>71</sub>CONH-基、R<sub>71</sub>SO<sub>2</sub>NH-基、R<sub>73</sub>O-基、R<sub>71</sub>S-基、R<sub>73</sub>NCO-基、R<sub>73</sub>NCON-基、 I R<sub>74</sub>R<sub>75</sub>

R<sub>71</sub>CO-基またはR<sub>73</sub>OOC-基が好ましい例である。複数のV<sub>7</sub>が連結して環状構造を形成すると きの例としてはナフタレン類、ギノリン類、オギ シィンドール類、ベンゾジアゼピンー2、4 ージ オン類、ペンズイミダゾールー2 - オン類または ペンゾチオフエン類が挙げられる。

 $V_8$  が置換イミノ基を表わすとき好ましくは  $R_{73}$  N  $^{\prime}$  基である。

環構造はインドール類、イミダゾリノン類、!, 2,sーチアジアゾリンー!,!ージオキシド類、

R<sub>73</sub>O-基、R<sub>71</sub>S-基、またはR<sub>71</sub>CONH-基が 3-ピラゾリン-ケーオン類、3-イソオギサゾ

類が挙げられる。

V<sub>10</sub>の好ましい例はR<sub>73</sub>基、R<sub>73</sub>O-基、
R<sub>73</sub>N-基、R<sub>71</sub>CON-基、またはR<sub>71</sub>S-基であ
!
R<sub>74</sub> R<sub>75</sub>

前記において $R_{71}$ および $R_{72}$ は脂肪族基、芳香族基、または複素環基を裂わし、 $R_{78}$ 、 $R_{74}$ および $R_{75}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。ここで脂肪族基、芳香族基および複素環基は前に $R_{41}$  について説明したのと同じ意味であるが、但しこれらの基に含まれる総炭素数は好ましくは /  $\rho$ 以下である。

一般式 ( V ) で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。以下の式で、\* 印は一般式 ( I ) において左方に結合する位置を表わし、\*\*印は右方に結合する位置を表わす。

一般式(VI)で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。

CH2CH2NHSO2CH3

一般式(WI)で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。

一般式(Wil)で表わされる基の具体的な例としては以下の基が挙げられる。

一般式(I)においてBで表わされる基が  $A-(L_1)_v$  より開裂して酸化還元基となる基を表わすとき、好ましくは下配一般式(K)で表わされる基である。

## 一般式(X)

 $*-P'-(X'-Y')_{n}-Q'-A_{2}'$ 

式中、\*印は $A-(L_1)_v$ と結合する位置を表わし、 $A'_2$ 、P'、Q' およびn' は一般式(II) において説明した $A_2$ 、P、Q およびn とそれぞれ同じ意味を表わし、n' 個のX' およびn' 個のY' の少なくとも / 個は $(L_2)_{\overline{w}}$  Z を置換基として有するメチン基を表わし、その他のX' およびY' は置換または無置換のメチン基または窒素原子を表わす。ここで $A'_2$ 、P'、Q'、X' およびY' のいずれか2つの置換基が2価基となつて環状構造を形成する場合も包含される。そのような環構造は例えばベンゼン環またはピリジン環である。

一般式(X)においてP' は好ましくは酸素原子を表わし、Q' は好ましくは酸素原子または下記で表わされるものである。ここに\* 印は(X' = Y') $_{n'}$ と結合する結合手を表わし、\*\* 中は  $A_2$  と結合する結合手を表わす。

式中、Gは一般式(N-1)および(N-2) において説明したのと同じ意味を表わす。

Q'は特に好ましくは酸素原子または\*-N-\*\* I SO<sub>2</sub>Q

で表わされる基である。

一般式(以)で扱わされる基において特に好ま しい基は下記一般式(以)または(以)で扱わさ れるものである。

## 一般式(X)

式中、\*印は $A-(L_1)_V$ と結合する位置を表わし、\*\*印は $(L_2)_{\overline{W}}Z$  と結合する位置を表わす。 $R_{76}$  は一般式 $(\Pi)$  または(N) にかいて説明した $R_{64}$  と同じ意味であるが、但し $R_{76}$  に含まれる総炭素数は30 以下であり10 以下が特に好ましい例である。Y は0 ないし3 を表わし、Y が複数のとき、 $R_{76}$  は同じものまたは異なるものを表わす。また2 つの $R_{76}$  が連結し環状構造を形成する場合も包含される。

R76の特に好ましい例としては以下の基が挙げ られる。すなわち、アルコキシ基(例えばメトキ シ基、エトキシ基など)、アシルアミノ基(例え ばアセトアミド基、ベンズアミド基など)、スル ホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、

(X)で説明したのと同じ意味を表わす)が挙げ られる。

一般式(I)においてZで表わされる基は詳し くは公知の漂白促進剤残基が挙げられる。例えば 米国特許第3、893、858号明細書、英国特 許第1、138、842号明細書、梅開昭53-141623号公報に記載されている如き種々の メルカプト化合物、特開昭よる~9よる30号公 報に記載されている如きジスルフイド結合を有す る化合物、特公昭よる一タ884号公報に記載さ れている如きチアゾリジン誘導体、特開昭よまっ タ4927号公報に記載されている如きイソチオ **尿素誘導体、特公昭45-8506号公報、特公** 昭49-26586号公報に記載されている如き チオ尿素誘導体、特開昭49-42349号公報 に記載されている如きチオアミド化合物、特開昭 **ょょー26506号公報に記載されている如きジ** チオカルパミン酸塩類、米国特許第4, ままは。 834号明細書に記載されている如きアリーレン ジアミン化合物等である。

ペンセンスルホンアミド基など)、アルキルチオ 基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基など)、 カルパモイル基(例えばNープロピルカルパモイ ル基、N-t-ブチルカルパモイル基、N-i-プロピルカルパモイル基など)、アルコキシカル ボニル基(例えばメトキシカルボニル基、プロポ キシカルボニル基など)、脂肪族基(例えばメチ ル基、tープチル基など)、ハロゲン原子(例え ばフルオロ基、クロロ基など)、スルフアモイル 基 ( 例えば N - プロピルスルファモイル基、スル フアモイル基など)、アシル基(例えばアセチル 基、ペンソイル基など)、ヒドロキシル基、カル ポキシル基、またはヘテロ環チオ基(例えば!-フエニルテトラゾリルーターチオ基、ノーエチル テトラゾリルーターチオ基など)、またR7gが2 つ連結し環状構造を形成する場合の代表的な例と しては \*-0 (\*印かよび\*\*位は一般式

これらの化合物は、分子中に含まれる置換可能 なヘテロ原子において、一般式(I)における  $\Lambda-(L_1)_{\mathbf{V}}$   $B-(L_2)_{\overline{\mathbf{W}}}$  と結合するのが好ましい 例である。

Zで表わされる茶はさらに好ましくは下記一般 式(XII)、(XIII)または(XIV)で表わされる基で ある。

$$*-S-R_1-((X_1)_{\overline{\Gamma}}R_2)_{\overline{\delta}}Y_2$$

$$(Y_1)_m$$

#### 一般式(XII)

\* - S - 
$$X_2$$
 - {  $(X_1)_{\overline{r}} R_2$  }  $\overline{f} Y_2$ 

## 一般式(XN)

$$*-S-X_3-((X_1)_{\overline{1}}R_2)_{\overline{k}}Y_2$$

式中、\*印はA-(L<sub>1</sub>)<sub>V</sub>-B-(L<sub>2</sub>)<sub>W</sub>と結合する位置を表わし、R<sub>1</sub> は炭素数 / ~ 8 好ましくは / ~ 8 の 2 価の脂肪族基を表わし、R<sub>2</sub> はR<sub>1</sub> と 同じ意味の基、炭素 6 ~ / のの 2 価の芳香族基または 3 員ないし 8 員環、好ましくは 5 員場の 2 価の複架環基を 表わし、X<sub>1</sub> は - O - 、 - S - 、 - C O O - 、 - S O<sub>2</sub> - 、 - N - 、 | R<sub>3</sub>

分岐、飽和もしくは不飽和、置換もしくは無置換のいずれであつてもよい。無置換が好ましいが、 置換茶としては例えばハロゲン原子、アルコギシ 茎(例えばメトギシ基、エトギシ基)、アルギル チオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基)な どが挙げられる。

しくはよ員または6員環の複素環基を表わし、Y1

X2で表わされる芳香族基およびR2が芳香族 基を表わすときの芳香族基は置換基を有してもよい。例えば、前記脂肪族基置換基として列挙した ものが挙げられる。

X3で表わされる複素環基およびR2が複素環基を表わすときの複素環基は、ヘテロ原子として酸素原子、イオウ原子もしくは窒素原子を有する飽和もしくは不飽和、微換もしくは無量換の複素環基である。例えばピリジン環、イミダゾール環、ピペリジン環、オキシラン環、スルホラン環、イミダゾリジン環、チアセピン強またはピラゾール環などが挙げられる。置換基としては前記脂肪族基置換基として列挙したものなどが挙げられる。

一般式(刈)で表わされる基の具体例としては

はカルボキシル基もしくはその塩、スルホ基もし くはその塩、ヒドロキシル基、ホスホン酸基もし くはその塩、アミノ基(炭素数 / ~4 の脂肪族基 で置換されてもよい)、-NHSO2-R5 もしく は-SO2NH-R5基を表わしくととで塩とはナ トリウム塩、カリウム塩もしくはアンモニウム塩 などを意味する。)、Y2はY1で説明したのと 同じ意味の基もしくは水素原子を表わし、「はの または1を裂わし、ℓは0ないし4の整数を表わ し、mは1ないし4の整数を表わし、4は0ない し4の整数を表わす。但し、m個のY1は  $R_1 - \{(X_1)_T R_2\}_g \times X_2 - \{(X_1)_T R_2\}_g \Rightarrow 1$ びX3-((X1)-R2) の各々の置換可能な位置 において結合し、mが複数のときm個のYiは同 じものまたは異なるものを要わし、もが複数のと き  $\delta$  個の $\{(X_1)_{r}R_2\}$  は同じものまたは異なる ものを表わす。ととでR3、R4およびR5は各 々水素原子または炭素数!~8、好ましくは!~ ♪の脂肪族基を表わす。 R 1 ないしR 5 が脂肪族 基を表わすとき鎖状もしくは環状、直鎖もしくは

例えば以下のものが挙げられる。

-SCH2CH2CO2II, -SCH2CO2H,

-SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -SCH<sub>2</sub>CHCO<sub>2</sub>H, NH<sub>2</sub>

-SCHCO<sub>2</sub>H, -SCH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, l CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

- -SCH2CH2OCH2CO2H
- -SCH 2 COOCH 2 CH 2 OH,
- -SCH2CH2OCH2CH2OCH2CH2OH、

-SCH2CH2SCH2CO2H, -SCH2CH2CH2CO2H,

一般式(XII)で表わされる基の具体例としては 例えば以下のものが挙げられる。

$$-S \longrightarrow NHCOCH_3$$
,  $-S \longrightarrow NHCOCH_2CH_2CO_2H$ ,

$$-s - CO_2H$$
,  $-s - CO_2H$ ,  $-cO_2H$ ,

一般式(XVI)で表わされる基の具体例としては 例えば以下のものが挙げられる。

$$-s \stackrel{N-N}{\longrightarrow} -s \stackrel{N-N}{\longrightarrow} -s$$

本発明の一般式(I)で表わされる化合物は、ビス体、チロマーあるいはポリマーである場合も含まれる。例えばポリマーの場合、下記一般式(XV)で表わされる単量体より誘導され、一般式(XV)で表わされる繰り返し単位を有する重合体、あるいは、芳香族第/級アミン現像主薬の酸化体とカップリングする能力をもたない少なくとも/個のエチレン基を含有する非発色性単量体の/種以上との共重合体である。ととで、一般式(XV)で表わされる単量体は、2種以上が同時に重合さ

$$-S \stackrel{N}{\longrightarrow} SCH_{2}CH_{2}CO_{2}H.$$

$$-S \stackrel{O}{\longrightarrow} CH_{2}CO_{2}H. -S \stackrel{S}{\longrightarrow} SCH_{2}CH_{2}NH_{2}.$$

$$-S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} OH$$

$$-S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} CH_{2}CO_{2}H. -S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} SO_{2}.$$

$$-S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} N-CH_{2}CO_{2}H. -S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} SO_{2}.$$

$$-S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} N-S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} CO_{2}H.$$

$$-S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} CO_{2}H. -S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} CO_{2}H.$$

$$-S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} CO_{2}H. -S \stackrel{N-N}{\longrightarrow} CH_{3}$$

式中Rは水素原子、炭素数 / ~ 4 個の低級アルキル蒸、または塩素原子を表わし、A<sub>11</sub> は -CONH-、-NHCONH-、-NHCOO-、 -COO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-NHCO-、 -SO<sub>2</sub>NH-、-NHSO<sub>2</sub>-、-OCO-、 -OCONH-、-NH-又は-O-を奏わし、A<sub>12</sub> は-CONH-又は-COO-を奏わし、A<sub>13</sub> は炭 素数 / ~ / 0 個の無置換もしくは置換アルキレン 基、アラルキレン基または無置換もしくは置換ア リーレン基を表わし、アルキレン基は直鎖でも分 舷鎖でもよい。

(アルキレン基としては例えばメチレン、メチル メチ レン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリ メチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘ キサメチレン、デシルメチレン、アラルキレン基 としては例えばペリジリデン、アリーレン基とし ては例えばフエニレン、ナフチレンをどり

QQは、一般式(I)で表わされる化合物残基 を表わし、これらについて既に説明した懺換基の 乙で表わされる基を除くいずれの部位で結合して いてもよい。

i、j、およびkはoまたは/を扱わすが、i、 i、およびkが同時にOであるととはない。

ことでA<sub>13</sub>で表わされるアルキレン基、アラル キレン基またはアリーレン基の量換基としてはア リール基(例えばフエニル基)、ニトロ基、水酸 基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基(例えば メトキシ基)、アリールオキシ基(例えばフエノ キシ基)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基)、 アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基)、ス ルホンアミド基 ( 例えばメタンスルホンアミド基 )。 よび Z で表わされる基の任意のよつが一般式 ( I )

で表わされる結合手の他に結合手を持ち連結する 場合も本願は包含する。この第2の結合手は現像 時に切断されなくても本発明の効果が得られる。 とのようを結合の例は、例えば以下のものである。

$$\begin{array}{c}
A \\
(L_1)_{\mathbf{v}}
\end{array}$$

$$B - (L_2)_{\overline{\mathbf{w}}} Z$$

$$A-(L_1)_{\overline{V}}-B$$
 $(L_2)_{\overline{W}}$ 

$$A-(L_1)_{V}-B-L_2-Z$$

次に本発明における漂白促進剤放出カプラーの 具体例を示すが、これに限定されるものではない。 スルフアモイル基(例えばメチルスルフアモイル 基)、ハロゲン原子(例えばフツ素、塩素、鼻素 など)、カルボキシ基、カルバモイル基(例ませ メチルカルパモイル基)、アルコキシカルポニル 蓋(例えばメトキシカルボニル基など)、スルホ ニル基(例えばメチルスルホニル基)が挙げられ る。この債換基が2つ以上あるときは同じでも異 つてもよい。

次に、芳香族一般アミン現像楽の酸化生成物と カップリングしない非発色性エチレン様単量体と しては、アクリル酸、αークロロアクリル酸、α - アルキルアクリル酸およびこれらのアクリル酸 類から誘導されるエステルもしくはアミド、メチ レンピスアクリルアミド、ピニルエステル、アク リロニトリル、芳香族ビニル化合物、マレイン酸 誘導体、ビニルピリジン類等がある。ことで使用 する非発色性エチレン様不飽和単量体は、2種以 上を同時に使用することもできる。

一般式(I)において、A、L<sub>1</sub>、B、L<sub>2</sub>お

CH<sub>3</sub>
O
OH
COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

$$S$$
CH<sub>2</sub>
CONHCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H

 $C_{8}H_{11}(t)$ 
 $C_{2}H_{5}$ 
 $C_{5}H_{11}(t)$ 

(8)

(t)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> OCH<sub>2</sub>CONH

(t)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> OH OH

$$S = \begin{bmatrix} N-N \\ N-N \\ CH_2CH_2CO_2H \end{bmatrix}$$

CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

(11)

(t)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> OH NHCONH CN

(t)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> HO CONHC<sub>8</sub>H<sub>7</sub>

$$C_4H_9$$
 NHCONH CN

(t)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> HO CONHC<sub>8</sub>H<sub>7</sub>

CH<sub>3</sub> CH<sub>5</sub> OH CH
NHCO
CC
(t)C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>
CH<sub>3</sub>O

SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
OH

(/5)

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{5}H_{11}(t)$$

$$C_{1}H_{11}(t)$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{5}H_{11}(t)$$

$$C_{1}H_{11}(t)$$

$$C_{1}H_{11}(t)$$

$$C_{2}H_{11}(t)$$

$$C_{2}H_{11}(t)$$

(16)

$$CO_2C_{12}H_{28}$$
 $CO_2C_{12}H_{28}$ 
 $CO_2C_{12}H_{28}$ 
 $CO_2C_{12}H_{28}$ 
 $CO_2C_{12}H_{28}$ 
 $CO_2C_{12}H_{28}$ 
 $CO_2C_{12}H_{28}$ 

(17)

$$(t)C_{5}H_{11} \longrightarrow C_{2}H_{5} \longrightarrow NHCOC_{3}F_{7}$$

$$(t)C_{5}H_{11} \longrightarrow OCHCONH \longrightarrow S \longrightarrow CO_{2}H$$

$$HO \longrightarrow S \longrightarrow CO_{2}H$$

$$CO_{2}H$$

(2/)

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OCHCONH} \\ \text$$

# 特開昭63-214752 (23)

合成例 例示化合物(/)の合成 以下の合成ルートにより合成した。

C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

O<sub>2</sub>N

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

/5 ~

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$OH$$

$$NHCOC_{3}F_{7}$$

$$(t)C_{5}H_{11}$$

$$O$$

$$HO$$

$$CONHC_{3}F_{7}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$OCHCONH$$

$$HO$$

$$CONHC_{3}H_{7}$$

$$CH_{2}CO_{2}$$

# ② 第2工程(化合物 (人の合成)

/○のます.99をエタノール300配と水/000配の混合溶媒に加え窒素ガスを通じた。この溶液に水酸化カリウムの3/.49を加え6時間加熱湿流した。窒温にまで冷却し塩酸を加えて中和した。酢酸エチルよ00配を加え分液ロートに移し水洗浄した。油陽を分離し減圧下溶媒を留去した。残液(46.29)を全量次工程に用いた。

### ③ 第3工程(化合物/2の合成)

段階②で得た化合物 // の 4 6・2 9 を酢酸エチル 5 0 0 配 に溶解した。室温で無水へプタフルオロブタン酸の 4 7・3 9 を満下した。 4 0 分間その温度で反応させた後、炭酸ナトリウム水を加え中和した。分被ロートにて油層をとり水洗浄した。油層を分離し減圧下溶媒を留去し残渣にクロロホルムを入れると結晶が析出した。これを除去し口液を濃縮することにより化合物 /2 の 5 2・4 9 を得た。これを全量次工程に用いた。

# ④ 第4工程(化合物 / 3 の合成)

前記で得た化合物/2のよ2.5%、還元鉄5

#### (例示化合物(/))

## ① 第1工程(化合物10の合成)

9(J. Am. Chem. Soc., 81, 4606 (1939) に記載の方法により合成した)、1 47.79、水酸化カリウム24.69 および水 13 配をトルエン18に加え1時間加熱還流した。 水およびトルエンを共沸で留去した。残渣にN。 N-ジメチルホルムアミド300㎡、1、709、 塩化第一銅0。39を加え120°Cで4時間反 応させた。室温に冷却した後塩酸12㎡、水13 0配およびメタノール300㎡を加えた。析出し た結晶を口取することにより10を1209得た。

39、塩化アンモニウム39、酢酸3mをイソプロパノール280mと水40mの混合溶媒に加え/時間加熱還流した。無いうちに口過し口液を減圧で濃縮した。結晶が析出したところで濃縮をとめ冷却した。析出した結晶を口別することにより45.29の化合物/3を得た。

## ⑤ 第3工程(化合物/4の合成)

化合物 13 の 4 s · 2 9 を ア セトニトリル s o o ml に加え加熱 遺流下 2 - ( 2 , 4 - ジー t - ア シルフエノキシ) ブタノイルクロリドの 2 8 · 3 9 を 演下した。 3 o 分間 遺流下反応させた後 室温 にまで冷却し酢酸 エチル s o o ml を 加え水洗浄した。 油礦を分離し減圧で溶媒を 留去した。 残液を 酢酸 エチルと n - ヘキサンより 再結晶 し 14 の s 6 · 7 9 を 得た。

## ⑥ 第6工程(化合物/5の合成)

/4の36.79をテトラヒドロフラン250 ml、 アセトニトリル250 ml にN、Nージメチルホル ムアミド10 mlの混合溶媒に加え室温でチオニル クロリド42.49を滴下した。30分間反応さ せた後-10°Cに冷却した。この溶液にプロピルアミン67.79を0°C以下に保ちながら満下した。30分間その温度で反応させた後離酸エチルを加え水洗浄した。油層を分離し坡圧で溶媒を留去した。残渣を酢酸エチルとヘギサンの温合溶媒より再結晶することにより45.29の15を得た。

### ⑦ 第7工程(化合物/6の合成)

/5の45.29をメタノール300mlと塩酸/ 5mlの混合溶媒に加え/時間加熱還流した。室區 に冷却後水200mlを加え析出した結晶を口取す ることにより28.69の16を得た。

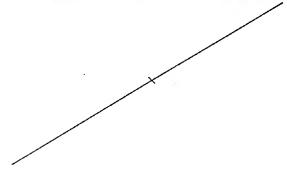
#### ⑧ 第8工程(化合物 (7の合成)

/6の28.69をテトラヒドロフラン600 ml に加えー10°C に冷却し塩化アルミニウム4.69を加えた。この溶液にフェノキシカルボニルメチルスルフエニルクロリド8.49を含有するジクロロメタン溶液600 mlを摘下した。30分間-10°Cで反応させた後酢酸エチルおよび水を加えた。分液ロートにて油層を分離し水洗した。

本発明のカプラーは乳剤層および非感光性中間 層に添加するととができる。好ましくは乳剤層に 含有させるのがよい。多量に添加する場合は非感 光性中間層に添加すると感度低下等の副作用が少 なくて済む。

添加骨としては全塗布銀骨の0.0/モル多~ /00モルる、好ましくは0./モル多~ 50モルるで、特に好ましくは/モルる~ 20モルるで ある。

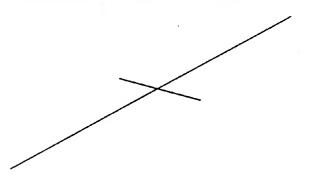
本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀もしくは沃塩臭化銀で



油層をとり波圧で溶媒を留去し残渣をヘキサンと エタノールの混合溶媒より再結晶することにより 目的の化合物 4.7 の2 4 9 を得た。

#### ⑨ 第9工程(例示化合物(1)の合成)

前記工程で得た 17 の248 を、259 水酸化カリウムを溶解させた 10 名含水イソプロパノールに溶解させ3時間室温で反応させた。反応液が酸性に たるまで希塩酸を加え酢酸エチルにより抽出した。溶媒を減圧で留去した後、幾篷をクロロホルムとヘキサンで再結晶することにより目的とする例示化合物 (1) を 13.48 得た。



ある。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、及晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ヘロゲン化銀の粒径は、約0.1ミクロン以下 の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至 る迄の大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単 分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・デイスクロージャー(RD)、
MA/7643(/978年/2月)、22~23
頁、"I.乳剤製造(Emulsion
preparation and types)" および同、
MA/87/6(/979年//月)、648頁、
グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモン
テル社刊(P.Glafkides, Chimie et
Physique Photographique Paul

Montel, 1967)、ダフイン著「写真乳剤

化学」、フォーカルプレス社刊(G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966)、ゼリクマンら 著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス 社刊(V.L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。米国特許第3,574,628号、同第3,655,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ茗、フォトグラフイク・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutoff.

Photographic Science and Engineering)、第/4巻、248~257頁(1970年);米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号かよび英国特

許第2, //2, /ょり号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなる物でもよく、層状構造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によつて組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよ

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記 の2つのリサーチ・デイスクロージャーに記載さ れており、下記の表に記載個所を示した。

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD) 版 / 7 6 4 3、VII - C~Gに記載された特許に記載されている。

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,50/号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,40/,752号、特公昭58-/0739号、英国特許第1,425,020号、同第/,476,760号等に記載のものが好ましい。

マゼンタカプラーとしては、 まーピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・デイスクロージャー派24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・デイスクロージャー派24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、米国特許第4,500,630号、同第4,54

	添加剂種類	RD/7643	RD/87/6
1	化学增感剂	23頁	648頁右欄
2	感度上昇剤		同上
3	分光增感剂、	23~24頁	648頁右欄~
	強色增感剤		649頁右欄
4	增白剤	2 4 頁	
5	かぶり防止剤	24~25頁	649頁右欄
	および安定剤		
6	光吸収剤、フ	25~26頁	649頁右欄~
	イルター染料		6 5 0 頁左欄
	紫外緞吸収剤		
7	ステイン防止剤	25頁左欄	650頁左~右欄
8	色素画像安定剤	25頁	
9	硬膜剤	26頁	631頁左欄
10	バインダー	26頁	同上
//	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12	<b>逾布助剂、</b> 表	26~27頁	同上
	面活性剤		
/ 3	スタチツク防	27頁	同上
	止剤		

0,654号等に記載のものが特に好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・デイスクロージャー 16/1/7 6 4 3 の VII - G項、米国特許第 4 , / 6 3 , 6 7 0 号、特公昭 5 7 - 3 9 4 / 3 号、米国特許第

を放出するカプラーとしては、英国特許第2,0 97,140号、同第2,131,188号、特 開昭59-157638号、同59-17084 0号に記載のものが好ましい。

その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米国特許第4,/30,427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,3/0,6/8号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-/859を10世のDIRレドックズ化合物放出カプラー、欧州特許第/73,302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー等が挙げられる。

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散 方法により感光材料中に導入できる。

水中油摘分散法に用いられる高沸点有機溶媒の 例は米国特許第2,322,027号などに記載 されている。

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用の ラテックスの具体例は、米国特許第4,/99. 4,004,929号、同第4,/38,258号、英国特許第/,/46,368号に記載のものが好ましい。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、 米国特許第3, 451, 820号、同第4, 08 0, 211号、同第4, 367, 282号、英国 特許第2, 102, 173号等に記載されている。

カップリングに伴つて写真的に有用を残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは前述のRD/7643、VI~F項に記載された特許、特開昭57-/5/944号、同57-/54234号、同60-/84248号、米国特許第4、248,962号に記載されたものが好ましい。

現像時に、画像状に造核剤もしくは現像促進剤

3 6 3 号、西独特許出願(OLS)第2,541, 2 7 4 号かよび同第2,541,230号などに 記載されている。

本発明に従つたカラー写真感光材料は、前述の RD、 ML / 76 4 3 の 2 8 ~ 2 9 頁 および 同、 ML / 8 7 / 6 の 6 5 / 左欄 ~ 右欄に記載された通常 の方法によつて現像処理することができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、発色現像後、水洗するととなしに漂白定着浴中で処理することが好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、 定着又は漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び/又 は安定工程を経るのが一般的である。

水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例 えばカプラー等使用素材による)、用途、更には 水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流 に設定し得る。このうち、多段向流方式における 水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ ザ・ソサエテイ・オブ・モーション・ピクチャー・ アンド・テレヴイジョン・エンジニアズ (Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers)第64巻、p.248-253 (1955年5月号)に記載の方法で求めること ができる。

等の補充方式、その他種々の条件によつて広範囲

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、この様な問題の解決策として、特願昭6/一/3/632号に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を、極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩

リデンー1, /ージホスホン酸、 sークロロー a ーメチルー 4 ーイソチアゾリンー 3 ーオン、ビス マス化合物、アンモニウム化合物等を含有する安 定浴が好ましく用いられる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光 材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界 面活性剤を含有する安定浴をあげることができる。

次に本発明に使用できるリンス裕又は安定浴に ついて、詳細を説明する。

リンス浴又は安定浴と定着能を有する浴との間には必要に応じて行なり短時間の水洗やリンスが存在してもよい。本発明における"定着能を有する浴"とは、主に従来の漂白定着浴や定着浴を示し、これらの浴には後述するようにチオ硫酸塩を含有するのが好ましい。

上記リンス浴とは、カラー感光材料に付着又は 吸蔵された処理液成分、並びに処理後の写真性能、 画像の安定性を確保するために除去されるべきカ ラー感光材料の構成成分を洗い出すことを主目的 素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌 剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防 菌防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の液菌、 殺菌、防黴技術」、日本防菌防黴学会編「防菌防 黴剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpH は4-9であり、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も感光材料の特性、用途等で種々 設定し得るが、一般には、/5-45°Cで20 秒-/0分、好ましくは25-40°Cで30秒 -5分の範囲が選択される。

更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、 直接安定液によつて処理することもできる。この 様な安定化処理においては、特開昭 5 7 - 8 5 4 3 号、同 5 8 - 1 4 8 3 4 号、同 5 9 - 1 8 4 3 4 3 号、同 6 0 - 2 2 0 3 4 5 号、同 6 0 - 2 3 8 8 3 2 号、同 6 0 - 2 3 9 7 8 4 号、同 6 0 -2 3 9 7 4 9 号、同 6 1 - 4 0 5 4 号、同 6 1 -1 1 8 7 4 9 号等に記載の公知の方法は、すべて 用いることができる。特に、1 - ヒドロキシエチ

とした浴である。

又、安定浴とは上記リンス浴としての機能に加 え、更にリンス浴では得ることのできない画像安 定化機能を付与された浴を指すもので、例えば、 ホルマリンを含む浴などがこれに相当する。また 前浴からの持ち込み量とは、感光材料に付着並び に吸蔵されてリンス浴に混入する前浴の容量を意 味し、リンス浴に入る直前に採取したカラー感光 材料を水に浸漬して前浴成分を抽出し、抽出液中 の前浴成分量を測定することによつて算出し得る。

本発明のリンス浴又は安定浴は、通常 2 段以上の向流方式が好ましく、補充量は感光材料単位面 積当り前浴からの持込み量の 0.5~50倍、好ましくは 1.0~30倍と通常の水洗水量の 1/ / 0以下である。

本発明のリンス浴又は安定浴中には、水アカの 発生や処理後の感光材料に発生するカビの防止の ため、種々の防バクテリア剤、防カビ剤を含有さ せることもできる。これらの防バクテリア剤、防 カビ剤の例としては特開昭 5 7 - / 5 7 2 4 4 号

及び同り8-105145号に示されるような、 チアゾリルベンズイミダゾール系化合物、あるい は特開昭

タフー

8 

8 

4 

2 

号に示されるよう

なイソ チアゾロン系化合物、あるいはトリクロロフェノ ールに代表されるようなクロロフエノール系化合 物、あるいはプロモフエノール系化合物、あるい は、有機スズや有機亜鉛化合物、あるいは、チオ シアン酸やイソチオシアン酸系の化合物、あるい は、酸アミド系化合物、あるいはダイアジンやト リアジン系化合物、あるいは、チオ尿素系化合物、 ベンゾトリアゾールアルキルグアニジン化合物、 あるいは、ベンズアルコニウムクロライドに代表 されるような4級アンモニウム塩、あるいは、ペ ニシリンに代表されるような抗生物質等、ジャー ナル・アンテイバクテリア・アンド・アンテイフ アンガス・エイジエント ( J. Antibact. Antifung, Agents ) Voll, Mas, p-2 0 7~2 2 3 ( 1 9 8 3 ) に記載の汎用の防バイ

又、特開昭48-83820号に記載の種々の

剤を/種以上併用してもよい。

用いたものが適している。圧力は $20 \text{ Kg}/\text{cm}^2$  以下のものが騒音が小さく使用しやすい。

この様なイオン交換樹脂や逆浸透処理装置によ つて、カルシウム、マグネシウムを低減させた水 は、バクテリアやカビの繁殖が少なく、本発明と 組合せるととによつて、良好な結果をもたらすも のである。

本発明のリンス浴又は安定浴には、液安定性の 点から特に、キレート剤を添加することが好まし い。キレート剤としては、無機リン酸、アミノポ リカルボン酸、有機リン酸、アミノポリホスホン 酸、ホスホノカルボン酸等をあげることができる。 (実施例)

以下に本発明を実施例により更に説明するが、 本発明はこれらに限定されるものではない。 実施例 /

下途りを施した三酢酸セルロースフイルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料である試料 / 0 / を作成した。 (感光層の組成) 殺菌剤も用いることができる。

リンス液又は安定化液には、軟水化処理した水 を使用することができる。軟水化処理の方法とし ては、イオン交換樹脂又は逆浸透装置を使用する ことが挙げられる。

イオン交換樹脂としては、交換基の対イオンが 大トリウムであるナトリウム型強酸性カチオン交換 機脂が好ましく、又、H型強酸性カチオン交換 樹脂、アンモニウム型強酸カチオン交換樹脂も使 用できる。更にH型強酸性カチオン交換樹脂とO H型強塩基性アンオン交換樹脂を併用することも 好ましい。樹脂基体としては、スチレン、ジビニ ルベンゼンの共重合体が好ましく、特に製造時の ジビニルベンゼン仕込量が全モノマー仕込量の4 ~/ 6 5 ( w/w) のものが好ましい。

このようなイオン交換樹脂の例として、三菱化成佛製商品名ダイヤイオンSK-/B又はPK-2/6等を挙げることができる。

逆浸透装置としては、種々のものを用い得るが、 酢酸セルロース又はポリエーテルサルホンの膜を

また増感色素については同一層内のハロゲン化 銀/モルあたりのモル数で示した。

第1層(ハレーション防止層)

#### 微粒子臭化銀

(平均粒径 0.07μ)…… 0./58/m²
 ゼラチン /.08/m²
 カラードカプラーC-2 …… 0.029/m²
 高沸点有機溶媒 0ilー/ …… 0./CC/m²
 第3層(低感度赤感乳剤層)

沃奥化銀乳剤(沃化銀2モル多、

平均粒径 0 . 3 μ ) ······ 銀 0 . 4 g / m² ゼラチン ····· 0 . 6 g / m²

			• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
增感色素 I	/. 0×/0-4	高沸点有機溶媒Oil-3	$\cdots \cdots 0$ , $0 \ 2 \ \infty \ / \ m^2$
增感色素Ⅱ	3. 0×/0-4	第5層(高感度赤感乳剤層	)
增感色素Ⅲ	/×/0 <sup>-5</sup>	沃 臭 化 銀 乳 剤 「 沃 化 銀 /	0モル男、
カプラーC-3	0 . 0 6 8 / m <sup>2</sup>	平均粒径0.74)	銀1.09/m²
カプラーC-4	0.069/m2	ゼラチン	/ . 0 9 / m <sup>2</sup>
カプラーC-8	0.049/m²	增感色素 I	/×/0-4
カプラーCー2	0.039/m2	增感色素Ⅱ	3 × / 0 <sup>-4</sup>
高沸点有機溶媒Oil-/	0 . 0 3 OC / m <sup>2</sup>	增感色素Ⅲ	/×/0 <sup>-5</sup>
同上 Oil-3	0, 0/2 OC/m <sup>2</sup>	カプラーCー゚ゟ	0 . 0 5 9 / m <sup>2</sup>
第 4 屬 (中感度赤感乳剂層	1	カプラーC-7	0 . 1 9 / m <sup>2</sup>
沃奥化銀乳剤(沃化銀5	モルる、	高沸点有機溶媒Oil-/	0 . 0 / OC / m <sup>2</sup>
平均粒径 0 . 5 μ)	0 , 7 9 / m <sup>2</sup>	同上 Oil-2	$\cdots \cdots o$ . $o \ s \ \infty \ / \ m^2$
增感色素 I	/×/ o-4	第6層(中間層)	
增感色素Ⅱ	3 × / 0-4	ゼラチン	/. 0 % / m <sup>2</sup>
増感色素Ⅲ	/ × / 0 <sup>-5</sup>	化合物 Cpd 一 A	0 . 0 3 9 / m <sup>2</sup>
カプラーC-3	0 . 2 4 9 / m <sup>2</sup>	高沸点有機溶媒 O i I -/	0 . 0 s 0C / m
カプラーC-#	0 . 2 4 9 / m <sup>2</sup>	第7層(低感度緑感乳剤層	)
カプラーC-8	0 . 0 4 9 / m <sup>2</sup>	沃 臭 化 銀 乳 化 剤 ( 沃 化 銀	4 E N % .
カプラーC-2	0 . 0 4 8 / m <sup>2</sup>	平均粒径 0.3 μ)	~ 0 . 3 0 9 / m
高沸点有機溶媒 Oil-/	0 . / 5 OC / m <sup>2</sup>	增感色素Ⅳ	5 × / 0-4
増感色素Ⅵ	0. 3×/0-4	平均粒径0.7μ)	
增感色素 V	2 × / 0 <sup>-4</sup>	ゼラチン	$\cdots \cdots 1 \cdot 0 \cdot 9 \cdot m^2$
ゼラチン	/. 0 9 / m <sup>2</sup>	増感色素VII	3. 5×/0 <sup>-4</sup>
カプラーCー9	0 , 2 9 / m <sup>2</sup>	增感色素VII	/. 4×/0 <sup>-4</sup>
カプラーC-s	0 . 0 3 9 / m <sup>2</sup>	カプラーCー//	0 . 0 / 9 / m <sup>2</sup>
	0 . 0 3 9 / m <sup>2</sup>	カプラーC-/2	0 . 0 3 9 / m <sup>2</sup>
	0 . 5 OC / m <sup>2</sup>		•
第8層(中感度綠感乳剤層		カプラーCー/	
沃		カプラーCー/s	
	·	高沸点有機溶媒Oil-/	
增感色素 N	5 × / 0 - 4		$\cdots \circ \circ$
		第10層(イエローフイル	
	0. 3×/0 <sup>-4</sup>		/. 2 9 / m <sup>2</sup>
		黄色コロイド銀	
		化合物 Cpd-B	
		高沸点有機溶媒Oil-/	
	•	第11届(低感度育感乳剂)	
		第 7 7 個 1 Land B 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	
		平均粒径 0 . 3 μ )	
第9層(高感度緑感乳剤層 沃臭化銀乳剤(沃化銀6		十号位任 0 . 3 A 1	/. 0 9 / m <sup>2</sup>
<b>公央化域孔刷(次化数 6</b>	~ // W ,	モノテン	

カプラー C - / 4 ..... O . 9 8 / m<sup>2</sup>

カプラーC-5 ……0.079/m2

高沸点有機溶媒 Oil-/ …… 0. 2 CC / m<sup>2</sup>

第12層(高感度青感乳剤層)

沃奥化銀(沃化銀10モルる、

平均粒径/.5µ) .....銀0.59/m²

ゼラチン ..... 0 . 6 9 / m<sup>2</sup>

カプラーC-/4 ..... 0. 2 ま 9 / m<sup>2</sup>

高沸点有機溶媒 O i l - / ..... o . o 7 0 C / m<sup>2</sup>

第13層(第1保護層)

ゼラチン ..... 0 . 8 8 / m<sup>2</sup>

紫外線吸収剤UV-/ …… 0. / 9 / m<sup>2</sup>

同上 UV-2 …… 0.29/m<sup>2</sup>

高沸点有機溶媒 O i 1-/ ..... o , o / CC / m<sup>2</sup>

同上 0il-2 …… 0.0/0C/m<sup>2</sup>

第14層(第2保護層)

微粒子臭化銀(平均粒径 0.07 µ)

..... 0 . 5 8 / m2

ゼラチン ...... 0 . 4 5 9 / m<sup>2</sup>

ポリメチルメタアクリレート粒子

(直径/. 5μ) ……0.29/m²

硬膜削H-/ .....0.49/m2

ホルムアルデヒドスカベンジヤーS- /

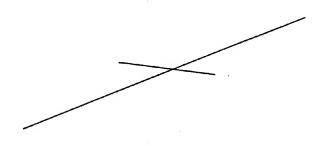
..... 0 . 5 8 / m2

ホルムアルデヒドスカベンジャーS-2

..... 0 . 59 / m2

各層には上記の成分の他に、界面活性剤を塗布 助剤として添加した。以上のようにして作成した 試料を試料 / 0 / とした。

次に本発明に用いた化合物の化学構造式または 化学名を下に示した:



U V - /

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \leftarrow \text{CH}_2 - \text{C} & \rightarrow_{\mathbf{X}} & \text{CH}_2 - \text{C} & \rightarrow_{\mathbf{y}} \\ \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{OCO} & \text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_3 - \leftarrow \text{CH} - \text{C} & \leftarrow_{\mathbf{X}} &$$

U V - 2

$$C_2H_5$$
 N-CH=CH-CH=C COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
 $C_2H_5$  N-CH=CH-CH=C

Oil-/ リン酸トリクレジル

Oil-2 フタル酸ジブチル

Oil-3 フタル酸ビス (2-エチルヘキシル)

 $\begin{array}{c} C - / \\ C_2H_5 \\ OCIICONH \\ C_5H_{11}(t) \end{array}$ 

C - 2

C - 7

C - 8

C - 9

$$CH_3$$
  $COOC_4H_9$ 
 $CH_2$   $CH_2$   $CH_3$   $COOC_4H_9$ 
 $CH_2$   $CH_3$   $CH_2$   $CH_3$   $CH_4$   $CH_5$   $CH_5$   $CH_7$   $CH_8$   $CH$ 

C - 5

C - 6

C-/0

C - / /

C - / 2

C - / 3

$$(t)C_{5}H_{11} \longrightarrow OCHCONH$$

$$(t)C_{5}H_{11} \longrightarrow CONII-C$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$CONII-C$$

$$C_{3}H_{11}$$

$$C_{4}H_{11}$$

## 增感色素I

# 増感色素Ⅱ

$$C = CH = C - CH = CH = CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_3$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_3$$

$$CH_2$$

$$CH_3$$

# 増感色素Ⅱ

C - / 5

$$(CH_3)_3 CCOCHCONH \longrightarrow N \longrightarrow C_5 H_{11}(t)$$

$$(CH_3)_3 CCOCHCONH \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N$$

$$CH_3$$

Cpd A Cpd B

OH

(n)H<sub>33</sub>C<sub>16</sub>
OH

SO<sub>3</sub>Na
OH

OH

OH

C<sub>B</sub>H<sub>17</sub>(sec)

## 增感色素Ⅳ

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_7 \\ C_7 \\ C_8 \\ C_9 \\ C_{12} \\ C_{23} \\ C_{33} \\ C_{12} \\ C_{13} \\ C_{13} \\ C_{13} \\ C_{14} \\ C_{14} \\ C_{15} \\ C_{15$$

## 增感色素V

$$\begin{array}{c} O \\ \bigoplus \\ CH = CH - CH = \\ O \\ CH_2)_4 SO_3 \\ O \\ (CH_2)_4 SO_3 Na \\ \end{array}$$

## 增感色素 VI

$$\begin{array}{c} C_{2}H_{5} \\ C_{H}=C-CH = \begin{array}{c} C_{H_{3}} \\ C_{H_{3}} \end{array} \\ C_{CH_{2}}C_{2}SO_{3} \\ C_{CH_{2}}C_{4}SO_{3}K \end{array}$$

增感色素Ⅵ

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ & \downarrow \\ CH=C-CH= \\ & \downarrow \\ (CH_2)_2SO_3\Theta \\ & \downarrow \\ (CH_2)_2SO_3N_2 \end{array}$$

增感色素VII

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5 \\ \hline \\ CF_3 \\ \hline \\ (CH_2)_2 \\ \hline \\ \\ CH_2)_4 SO_3N_3 \end{array}$$

增感色素Ⅱ

現像済の試料の残留銀量を登光X線で分析した 結果を表 / に示した。

本発明のカプラーを用いた場合はランニング状態においても十分に脱銀促進効果を発揮している ことがわかる。

#### 比較カプラーA

リサーチディスクロージャー *K* ノノ 4 4 9 (ノ 9 7 3 ) に記載 の化合物

H - /

$$CH_2 = CH - SO_2 - CH_2 - CONH - CH_2$$
  
 $CH_2 = CH - SO_2 - CH_2 - CONH - CH_2$ 

以上の如くして作製した試料を101とした。 試料102~110の作製

試料 / 0 / において第3層、第4層のカプラー C-3のかわりに表 / に示したカプラーに等モル おきかえた以外試料 / 0 / と同様にして作成した。

試料 / 0 / ~ / / 0を35%巾に裁断したのち 標準的な被写体を撮影し、下記処理工程(I)~ (II)を通して各々500mのランニングテスト をおこなつた。ランニング終了後、試料 / 0 / ~ / / 0を白光で20 CMSの露光を与え、下記現 像処理をおこなつた。

# 比較カプラーB

リサーチディスクロージャー*版* ノノ 4 4 9 ( / 9 7 3 ) に記載 の化合物

## 比較カプラーC

特開昭61-201247亿記載の化合物

比較カプラーD

特開昭61一201247に記載の化合物

表-5 処理工程([)(温度38°C)

	. 処理(Ⅰ)						
工程	時間	補充量 ☆					
発色現像	3分/5秒	/ 5 ml					
漂白	3分00秒	5 ml					
定 着	4分00秒	3 0 ml					
安 定①	3 0秒	_ `					
安 定②	30秒						
安 定③	30秒	. 3 o ml					
乾 燥	/分30秒 \$0°C						

☆ 35%巾/m当り

上記処理工程において、安定①、②、③は③→

## <漂白液>

	Ø	液	(	g	)	補	充	液	(	g)
エチレンジアミン		5	0					6	0	
四酢酸第2鉄アンモ										
ニウム塩										
/ , 3 ージアミノプ		6	0					7	2	
ロパン四酢酸第2鉄										
アンモニウム塩										
硝酸アンモニウム		1	0		0	1	2	•	0	g
奥化アンモニウム	1	5	0	g		1	7	0	g	
水を加えて			1	l				1	l	
р Н .		•	6		0			5		8

## ≪定着液≫

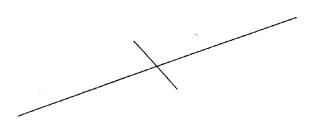
世液(g) 補充液(g) エチレンジアミン四 / . 0 / . 2 作酸二ナトリウム塩 亜硫酸ナトリウム 4 . 0 5 . 0 重亜硫酸ナトリウム 4 . 6 5 . 8 チオ硫酸アンモニウム 水溶液(70%) / 75 ml 200 ml

②→①への向流方式とした。又、定着液の水洗タンクへの持ち込み量は / m 当り 2 ml であつた。

## <発色現像液>

<b>光色机像版》</b>											
		O	液	γ	g )		補	充	液	(	g )
ジエチレン		/		0			2		0		
トリアミン五酢酸											
ノーヒドロキシ		2		0			3		3		
エチリデン 一/,											
1ージホスホン酸											
亜硫酸ナトリウム		4		0			5		0		
炭酸カリウム <i>3</i>	3	0		0		3	8		0		
臭化カリウム		/		4							
沃化カリウム		/		3	mg						
ヒドロキシアミン		2		4			3		2		
4- (N-エチルー		4		5			7		2		
Nーターヒドロキシ											
エチルアミノ)-2-	-										
メチルアニリン硫酸塩											
水を加えて		/	l				/	l			
р Н /	,	0		0	0		/	0		0	5
•									٠		
水を加えて				,	e				/	e	
ρН			6		6			6		6	
≪安定液≫											
		4	液	(	g )		補	充	液	(	g)
+ 2 - 11 - 1											

ホルマリン
(37分w/v) 2.0ml 3.0ml
ポリオキシエチレン 0.3 0.45
ーpーモノノニル
フエニルエーテル(平均重合度 / 0)
よークロロー2ーメ 0.03 0.045
チルーチーインチア
ゾリンー3ーオン
水を加えて / ℓ / ℓ



処理工程(Ⅱ)(温度38°C)

~ #	処理	(I)
工程	処理時間	補充量☆
発色現像	3分/5秒	/ 5 ml
漂 白	1分00秒	/ o ml
漂白定着	3分/5秒	/ 5 ml
水、洗①	40秒	
水 洗②	1分00秒	/200ml
安 定	20秒	/ 5 ml
乾 燥	/分/5秒 (60°C)	

☆ 補充量は35%巾/ π長さ当り

上記処理工程において、水洗①と②は、②から ①への向流水洗方式とした。次に、各処理液の組 成を記す。

#### **<**発色現像液>

母液 (g) 補充液 (g) /.o /./

トリアミン五酢酸

リウム塩

ジエチレン

硝酸アンモニウム / 0.09臭化アンモニウム / 00.09

アンモニア水を加えて p H 6 . 3 水を加えて / . 0 ℓ

## < 供白定着液> 母液・補充液共通

エチレンジアミン四酢酸第二鉄 50.09
アンモニウム塩
エチレンジアミン四酢酸二ナト 3.09
リウム塩
亜硫酸ナトリウム / 2.09
チオ硫酸アンモニウム水溶液 240ml
(70%)
アンモニア水を加えて pH7.3
水を加えて / ℓ

/ーヒドロキシエチ 2.0 2.2 リデンーノ,ノー ジホスホン酸 **亜硫酸ナトリウム** 4.0 4.9 炭酸カリウム 30.0 42.0 臭化カリウム 1.6 **沃化カリウム** 2.019 ヒドロキシアミン 2 . 4 3.6 4- (N-エチルー 5.0 7.3 Nーターヒドロキ シエチルアミノ) ー2ーメチルアニ リン硫酸塩 水を加えて 1 & 1 &

#### <要白液> 母液・補充液共通

エチレンジアミン四酢酸第二鉄 / 20.0g
アンモニウム塩
エチレンジアミン四酢酸二ナト / 0.0g

10.00 10.05

#### <水洗水>

рΗ

水洗水としては、水道水をNa型強酸性カチオン交換樹脂(三菱化成㈱製 ダイヤイオンSK-/B)を充てんしたカラムに通水し、カルシウム2m/l、マグネシウム/、2m/lの水質にしたものを用いた。

### <安定液>

処理工程(Ⅰ)と同じ

処理工程(Ⅲ)(温度38°C)

工程	処理時間	タンク容量	補充量*
発色現像	3分/5秒	8 l	/ 5 ml
漂白定着	2分30秒	8 L	2 5 ml
水洗 ①	20秒	4 l <	П
水洗 ②	20秒	4 l €	3 段向流方式
水洗 ③	20秒	4 e -	10 ml
安 定	20秒	4 L	/ 0 ml

\* 感光材料 3 5 %巾 / 加長さ当り

### <発色現像液>

### <漂白定着液>

	母液(3) 補充剂	变(9)	母液(9)	補充液(9)
ジエチレントリアミン	1.0 1.	2 エチレンジアミン四	4 0	4 5
五酢酸		酢酸第2鉄アンモ		
/ーヒドロキシエチリ	2.0 2.4	ニウム塩		
デンーノ,ノージホ		ジエチレントリアミ	4 0	<b>4 5</b>
スポン酸		ン五酢酸第2鉄ア		
亜硫酸ナトリウム	2.0 4.8	ア ンモニウム塩		
炭酸カリウム	35.0 45.0	エチレンジアミン四	10	10
臭化カリウム	/ . 6 —	酢酸二・ナトリウ		
沃化カリウム	2.0 mg —	ム 塩		
ヒドロキシルアミン	2.0 3.8	亜硫酸ナトリウム	, / 5	2 0
4 ー(N-エチルー	5.0 7.3	チオ硫酸アンモニウ	2 4 0	270
N-β-ヒドロキ		ム水溶液 ('70%w/v)		
シエチルアミノ)				
ー2ーメチルアニ				
リン硫酸塩				
水を加えて	/ l /	e		
p H (水酸化カリウ	10.20 10.	3 5 アンモニア水 (26%)	1 4 ml	/ 2 ml
ムを用いて)		水を加えて	1 e	1 8

p H 6.7 6.5

### <水洗水>

以下の3種類を用いた。

# (1)水道水

カルシウム 2 6 mg/ l マグネシウム 9 mg/ l p H 7 . 2

### (2)イオン交換処理水

三菱化成㈱製強酸性カチオン交換樹脂(Na形) を用いて上記水道水を処理し、下記水質とした。

カルンウム / . / 物/ l マグネシウム 0 . 5 物/ l p H 6 . 6

#### (3)キレート剤添加した水道水

前記水道水に、エチレンジアミン四酢酸二・ ナトリウム塩を s o o my / & 添加した。

p H 6.7

以上記載の如くの工程及び処理液にて、実施し

た。

残 留 銀 量 ( mg / m<sup>2</sup> )

試料%	第 3 、第 4 層 に おけるカプラール	処理工程 (Ⅰ)	(I)	- (II)
/0/ (contro	1) C — 3	4 5	4 8	5 2
/02(比較例	) A	3 2	3 4	3 6
103 "	В	3 /	3 4	3 7
104 "	C	3 5	3 7	4 0
105 "	D	3 4	3 8	4 2
/06(本発明	) (2)	11	18	20
107	(11)	/ 3	15	22
108	(13)	. /4	16	19
109 "	(20)	14	20	23
110	(21)	10	16	/ 🛭

実用上は残留銀畳が30mg/m²を	とえると色	ゼラチン	0.9
再現及び/又は階調バランス上大きく	性能が劣化	增感色素 A	$/.0 \times /0^{-4}$
するととが知られている。上表で明ら	かなよりに	增感色素 B	$2 \cdot o \times / o^{-4}$
本発明の化合物を用いると、迅速処理	においても	カ プ ラ ー D ー /	0.6
いずれも実用上支障のない範囲である	ことがわか	カプラー D ー 2	0.2
る。		$n \mathcal{J} \ni -D-3$	0.02
実施例 2		カ プ ラ ー D ー 4	0.01
実施例/と同様な支持体に下記の各	層よりなる	高沸点有機溶媒〇 I L -/	0.1
多層感光材料を作製し、試料201と	した。	高沸点有機溶媒〇IL2	0.1
第 / 層(ハレーション防止層)		第4層(高感度赤感乳剤層)	
黒色コロイド銀	0.2	単分散沃奥化銀乳剤	
ゼラチン	1.0	(沃化銀5モル第、平均粒径0	.7 4) / .2
紫外線吸収 U. V - /	0.2	ゼラチン	1.0
高沸点有機溶媒〇IL一/	0.02	增感色素 A.	$3 \times / o^{-4}$
第2層(中間層)		增感色素B	$2 \times / o^{-4}$
微粒子臭化銀(平均粒径 0 ° 0 7 µ	) 0 . / 5	カプラー D ー /	0.10
ゼラチン	1.0	$n \mathcal{I} \ni -D-2$	0.03
第3層(低感度赤感乳剂層)		カプラーDーs	0.01
沃臭化銀乳剤		カプラーDー4	0.02
(沃化銀2モル%、平均粒径0.3 μ	) / . 5	カプラー D ー ³	0.02

高沸点有機溶媒OIL-2	0.1	( 沃化銀 2 モルる、平均粒径 0 .	8 4) 0.8
第ょ層(中間層)		ゼラチン	0.9
ゼラチン	1.0	增感色素 C	$2 \times / o^{-4}$
化合物 Cpd-A	0.05	增感色素 D	/ , 5 × / 0-4
高沸点有機溶媒OIL-2	0.05	カプラーDー4	0.08
第 6 層 (低感度緑感乳剂層)		カプラーDーク	0.05
单分散沃臭化銀乳剤		カプラーDー9	0.02
(沃化銀ョモル多、平均粒径0.	з µ) о . 6	高沸点有機溶媒〇 I L - /	0.08
单分散沃奥化銀乳剤		高沸点有機溶媒OIL-3	0.03
(沃化銀6モル第、平均粒径0.	5 µ) 0.7	第 8 層 (中間層)	
ゼラチン	1.0	ゼラチン	1.2
增感色素 C	3 × / 0 -4	化合物 Cpd — A	0.6
增感色素 D	$2 \times / o^{-4}$	高沸点有機溶媒OIL一!	0.3
カプラ <b>ー</b> D ー 6	0.4	第9層(イエローフィルター層)	
カプラーDーク	0.1	黄色コロイド銀	0.1
カプラー D — 8	0.02	セラチン	0.8
カプラーDー9	0.01	化合物 Cpd - A	0.2
高沸点有機溶媒〇IL2	0.05	高沸点有機溶媒〇IL-/	0./
第7層(高感度緑感層)	-	第 / 0 層 (低感度青感乳剤層)	
多分散沃臭化銀乳剤		单分散沃奥化銀乳剂	
	t		
(沃化銀6モル男、平均粒径0.	3 μ) ο . 3	微粒子臭化銀乳剤	
单分散沃奥化銀乳剂		(平均粒径 O . O 7 µ)	0,33
(沃化銀ケモル第、平均粒径の	б д ) о . з	カプラーDー!!	0./
ゼラチン	1.0	紫外線吸収剤UV-2	0./
增感色素 E	/×/ 0 <sup>-4</sup>	紫外線吸収剤 U V 3	0.2
增感色素 F	/×/0-4	高沸点有機溶媒OIL-#	0.01
カプラーDー/o	0.9	第 / 3 層 (第 2 保護層)	
カプラーDー4	0.05	ゼラチン	0.8
高沸点有機溶媒OIL-3	0.01	ポリメチルメタクリレート粒子	
第 / / 屬 ( 高 感 度 青 感 乳 剤 層 )		(直径 / . 5 μ)	0.2
<b>单分散沃臭化銀乳剤</b>		ホルムアルデヒドスカベンジャー	H-/0.5
(沃化銀8モル第、平均粒径!。.	5 μ) O·. 7	その他界面活性剤Wーノ、硬膜	剤H一ノを添加
ゼラチン	0.5	した。	
增感色素 E	5 × / 0-4		
增感色素 F	5 × / 0-4	カプラー Dー/	
カプラー D - / O	0.2	OH	NHCONH—C
カプラー D ー 4	0.05	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Zinicolai (
高沸点有機溶媒OIL-3	0.01	H <sub>11</sub> C <sub>5</sub> <sup>t</sup> -OCHCONH	ĊN
第 / 2 層 (第 / 保護層)		\t^t C 5 H 11	
ゼラチン	0.5		

$$\begin{array}{c}
\text{OH} \\
\text{CONH} (\text{CH}_2)_4\text{O} \\
\text{OC}_{14}\text{H}_{29} \\
\text{CH}_3
\end{array}$$

$$D = S$$

$$OH$$

$$CONH (CH2)4O - C5H11$$

$$C5H11$$

$$CH2CH2CONHCH2CH2OCH3$$

$$n \neq \bar{j} - D - 6$$
 ${}^{t}C_{5}H_{11} \longrightarrow OCH_{2}CONH \longrightarrow CONII$ 
 $\alpha \longrightarrow \alpha$ 

$$\begin{array}{c} C_{18}H_{35}-CH-CO\\ CH_{2}-CO\end{array} N - \begin{array}{c} C\\ NH \\ NH \\ CC\end{array} N=N - \begin{array}{c} N=N-C\\ CCC \\ CC$$

$$n \mathcal{J} \bar{\mathcal{I}} - D - 8$$

カプラー Dー / /

$$^{t}_{C_{5}H_{11}} - \underbrace{ \begin{array}{c} C_{2}H_{5} \\ OCHCONH - \\ \\ C_{5}H_{11} \end{array} }_{COCH_{2}CONH - COCH_{3}CONH}$$

界面活性剤 W-/

ホルマリンスカベンジャー \$-1

增感色素 D

增感色素 E

增感色素F

增感色素A

增感色素 B

$$\alpha \xrightarrow{S} C_2H_5$$

$$+ CH = C - CH = S$$

$$(CH_2)_3 SO_3 - (CH_2)_3 SO_3 Na$$

增感色素 C

高沸点有機溶媒OIL一/

商沸点有機溶媒OIL-2

高沸点有機溶媒OIL-3

紫外線吸収剂UV-/

紫外線吸収剂UV-2

紫外線吸収剤UVー3

$$CII_3 \xrightarrow[CH_3]{O} CH-CH \xrightarrow{CN} CONFIC_{12}II_{25}$$

化合物 Cpd A

硬膜剤Hー/

CH2=CHSO2 (CH2)3SO2CH=CH2

試料202~210の作製

試料20/において第3層、第4層のカプラー Dー/のかわりに表/に示したカプラーに等モル おきかえた以外試料20/と同様にして作成した。 試料2//~2/4

試料20/において第6層、第7層のカプラー D-6のかわりに表2に示したカプラーに等モル おきかえた以外試料20/と同様にして作製した。 得られた試料を実施例/と同様にして処理工程 (Ⅲ)のランニング処理をした後、ストリップス して20CMSの露光を与えて処理し、残留銀量を 測定した。

結果を表2に示した。

本発明のカプラーを用いた場合はいずれも残留 銀量が少なく、ランニング状態においても十分に 漂白促進効果を有していることがわかる。



比較カプラーE

比較カプラーF

$$\begin{array}{c|c} N-N & \text{CH}_2)_3 & \text{NHCOCHO} \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{H} \\ & & \\ \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$$

(いずれも特開昭61-201247に記載の化合物)

表 2

残留銀量(mg/m²)

試料 %	第 3 層、第 4 層に おけるカプラー <i>M</i> 。	第6層、第7層に おけるカプラール	処理工程(Ⅲ)
20/(Control)	D — /	D - 6	4 7
202(比較例)	A	,	3 2
203	В	,	3 4
204 "	С	,	3 5
205	D	,	3 0
206(本発明)	(2)	7	17
207 #	(11)	,	7 8
208	(13)	,	18
209	(20)		19
210	(21)		16
2//(此 較 例)	D - /	E	3 2
2/2		F	3 5
2/3(本発明)	,	(5)	23
2/4	•	<i>(b)</i>	25

本発明の化合物を用いた場合はいずれも実用上 問題のないレベルになつていることは明らかであ る。

#### 実施例3

下塗りを施した三酢酸セルロースフイルム支持 体上に、下記のような組成の各層よりなる多層カラー感光材料を作製し、試料30/とした。

### 第1層:ハレーション防止層

黒色コロイド銀	$0.25 \mathrm{g/m^2}$
紫外線吸収剤 U-/	0.04g/m <sup>2</sup>
紫外線吸収剤U-2	$0.1 \text{ g/m}^2$
紫外線吸収剤 U - 3	$0.1 \text{ g/m}^2$
高沸占有機溶媒 Oi! - 2	0.0/0C/m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 2 μ)

#### 第2層:中間層

化合物	CpdC	$0.05 \text{ g/m}^2$
化合物	I - /.	0.05 g/m <sup>2</sup>
高沸点有機	溶媒Oil-/	0.050C/m²

を含むゼラチン層(乾燥膜厚 / μ)

第3層:第/赤感乳剤層

増感色素 S ー / および S ー 2 で分光増感 された臭化銀乳剤 (平均粒径 0 . 3 μ A g I 含量 4 モル 第)

	銀量	0.5 g/m <sup>2</sup>
カプラー	F - /	$0.2 \text{ g/m}^2$
カプラー	F - 2	0.05 g/m <sup>2</sup>
化合物	I - 2	$2\times10^{-3}$ g/m <sup>2</sup>
高沸点有機	容棋 Oil	0./20C/m <sup>2</sup>

を含むゼラチン層(乾燥膜厚 / μ)

# 第4層:第2赤感乳剤層

増感色素 S ー / および S ー 2 で分光増感 された臭化銀乳剤 (平均粒径 0 . 6 μ、 A g I 含量 3 モル男)

銀量 … 0.8 g/m<sup>2</sup> カプラー F-/ 0.55g/m<sup>2</sup> カプラー F-2 0.14g/m<sup>2</sup> 化合物 I-2 /×10<sup>-3</sup>g/m<sup>2</sup> 高沸点有機溶媒 0 i 1 - / 0.33CC/m<sup>2</sup>

染料 D-/ 0.02g/m<sup>2</sup>

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 2.5μ)

第5層:中間層

化合物 Cpd C 0./ g/m²

高沸点有機溶媒Oil-/ 0./ 0C/m<sup>2</sup>

0.02g/m2 D-2

を含むゼラチン層(乾燥膜厚/μ)

第6層:第1綠感乳剤層

増感色素S−3およびS−4を含有する 沃臭化銀乳剤(平均粒径0.3μm、

AgI含量4モル男)

銀量 … 0.7 g/m²

F = 3 0.02g/m<sup>2</sup>

 $h \mathcal{J} = - \int 0.10 g/m^2$ 

高沸点有機溶媒Oil-/ 0.260C/m<sup>2</sup>

を含むゼラチン層(乾燥膜厚1 4)

第7層:第2級感乳剂層

増感色素 S - 3 および S - 4 を含有する 沃臭化銀乳剂 (平均粒径 0 . 6 μ.m. 第 / 0 層:第 / 青感乳剂層

AgI含量2.5モル第)

銀量 ··· 0.7 g/m²

0./0g/m2 カプラー F-4

銀量 ··· 0.6 g/m²

F - 6  $0.1 \, g/m^2$ カプラー

カプラー Fーク  $0.4 \text{ g/m}^2$ 

高沸点有機溶媒Oil-/ 0./ CC/m<sup>2</sup>

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚1.5μ)

第 // 層:第 2 青感乳剤層

増感色素 S-6を含有する平板沃臭化銀 乳剤(平均アスペクト比12、平均粒径 1 . 2 μm、AgI含量 2 モル多)

銀量 - 1.0 g/m²

カプラー Fー6 0.4 g/m2

 $0.8 \, g/m^2$ カプラー F - 8

高沸点有機溶媒Oil-/ 0.230C/m<sup>2</sup>

D -- 5  $0.02 \, g/m^2$ 

を含むゼラチン層(乾燥膜厚 3 μ)

第/2層:第/保護層

紫外線吸収剤 U -- /  $-0.02g/m^2$ 

紫外線吸収剤 U-2 0.32g/m2

0.03g/m2 紫外線吸収剤 U-3

高沸点有機溶媒 Oil - 2 0.280C/m<sup>2</sup>

 $F-5 \qquad 0./0g/m^2$ カプラー

高沸点有機溶媒Oil-2 0.050C/m2

D - 3 染料

0.05g/m2

を含むゼラチン層(乾燥膜厚 2.5μ)

第8層:中間層

化合物 Cpd C

0.05g/m2

高沸点有機溶媒Oil-2 0./ CC/m<sup>2</sup>

D -- # 0.0/g/m2 染料

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚/μ)

第9層:黄色フィルター層

黄色コロイド銀

 $0.1 g/m^2$ 

化合物 Cpd C 0.02g/m<sup>2</sup>

化合物 Cpd B ( 実施例 0.03 g/m<sup>2</sup>

/と同じ)

高沸点有機溶媒Oil-/ 0.040C/m²

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 / µ)

増感色素S一」を含有する平板沃奥化銀 乳剤(平均アスペクト比8、平均粒径0.

フμm、AgI含量2モル男)

を含むセラチン層(乾燥膜厚4μ)

第13層:第2保護層.

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤

銀量 ··· O./ g/m<sup>2</sup>

(ヨード含量/モル多、

平均粒子サイズの.06μ)

ポリメチルメタクリレート粒子

(平均粒径/.5μ)

を含むゼラチン層 (乾燥膜厚 2 . 5 μ)

各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤H 一/ (実施例/のものと同じ)、および界面活性 剤を添加した。

試料を作るのに用いた化合物を以下に示す。

F - /

$$F - 4$$

#### T --- 3

$$t-C_{5}H_{11} - C_{5}H_{11}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$CONH$$

$$CONH$$

$$C$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{-CH}_2 \text{-} \\ \text{C} \\ \text{-} \\ \text{CONH} \\ \text{COOC}_4 \text{H}_9 \end{array}$$

# F - 5

# F - 6

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & COOC_{12}H_{25}-n \\ \hline CH_3 & COCHCONH \\ \hline CH_3 & COCHCONH \\ \hline CH_2 & COCHCONH \\ \hline \\ C_2H_5O & CH_2 \\ \hline \end{array}$$

# F - 7

#### F - 8

# 化合物 【一/

化合物 1-2

$$U-2$$

$$OH$$

$$t-C_4H_9$$

S - 3

S - 5

$$U - 3$$

$$V - C_4H_9 - sec$$

$$V - C_4H_9$$

Cpd C

s - /

S - 6

$$CH-C=CH$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$CH-C=CH$$

$$CH_{2})_{4}SO_{3}$$

$$C_{2}H_{5}$$

S - 2

n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>

D - 2

$$H_5$$
 C  $_2$  OOC  $_2$  CH-CH=CH-CH=CH  $_1$  COOC  $_2$   $_2$   $_3$   $_4$   $_5$   $_5$   $_3$   $_4$   $_5$   $_5$   $_3$   $_4$   $_5$   $_5$   $_3$   $_4$   $_5$   $_5$   $_3$   $_4$ 

D -- 3

D - 4

D - 5

# 処理工程

	温度	時間	補充量	タンク容量
第一現像	38 °C	6分	2200ml	100
第一リンス	,	/ 分	220 oml	2 ℓ
反 転	,	/ 分	1100ml	2 &
発色現像	,	6 分	220 oml	108
票 白	,	2分	//0 oml	5 l
漂白定着	•	3 分	1100ml	5 l
水洗①	33 °C	/ 分	-	2 &
水 洗②	•	/ 分	1100ml	2 &
安 定		/ 分	1100ml	2 &
乾 燥	60 °C	2 分		_

ととで水洗浴への補充方式は、水洗②に補充液を入れ、水洗②のオーバーフローを水洗①に導く、いわゆる向流補充方式とした。

また、漂白液のオーバー・フローは、漂白定着 液に導いた。

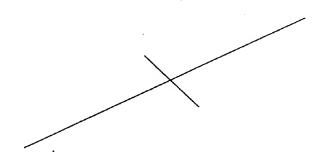
処理液組成は以下の通りであつた。

尚、高沸点有機容媒○i I - / 及び 2 は実施例 / で使用したものと同じである。

#### 試料302~310の作製

試料301において第3層、第4層におけるカプラーFー1、Fー2の合計を表3に示したカプラーに等モルおきかえる以外試料301と同様にして作成した。

以上のようにして作成した試料を実施例 / と同様に下記処理にてランニングテストをおこない、 この場合未露光部の残留銀量を測定した。結果を 表3に示した。



#### 第一現像液

•	タンク液	補充液
=	2.09	2.09
トリメチレンホスホン		
酸チナトリウム塩		
亜硫酸ナトリウム	309	3 O 9
ハイドロキノン・モノス	209	209
ルホン酸カリウム		
炭酸カリウム	3 3 g	339
1ーフエニルー4ーメチ	2.09	2.09
ルー4ーヒドロキシメ		
チルーヨーピラゾリド		
v		
臭化カリウム	2.59	
チオシアン酸カリウム	1.29	1.29
沃化カリウム (0.1%液)	2 ml	_
水を加えて	1000ml	/ 0 0 0 m

pH 9.60 9.65

pHは塩酸又は水酸化カリウムで調整する。

第一リンス液 (タンク液	、補充液とも)	発色現像液		
第一リンス液		•	タンク液	補充液
27 7 3 3 4 4		= 1 " - N , N , N -	2.09	2.09
KII 2 PO 4	6.09	トリメチレンホスホン		•
ケースルホサリチル酸	/ , \$ g	酸まナトリウム塩		
水を加えて	1000 ml	亜硫酸ナトリウム	7.09	7.09
р Н	7.0	リン酸ョナトリウム(/2	369	369
		水塩)		
反転液 (タンク液、	、補充液とも)	臭化カリウム	1.09	0.39
		<b>沃化カリウム (0.1%液)</b>	9 0 ml	<del></del>
=	• •	水酸化ナトリウム	3.09	3.09
チレンホスホン酸まナトリ!	<i>†</i>	シトラジン酸	1.59	1.59
ム塩		N - エチル - N - (β -	119	119
塩化第一スズ(2水塩)	1.09	メタンスルホンアミド		
pーアミノフエノール	0./9	エチル)ー3ーメチル		
水酸化ナトリウム	8 9	ーサーアミプアニリン		
氷酢酸	/ 5 ml	酸塩		
氷を加えて	1000 ml	3 , 6 ージチアオクタン	1.09	1.09
	p H 6.0	- / , 8 - ジオール		
p Hは、塩酸又は氷酸化ナト	いりなで調製する。	水を加えて	1000ml	/ 0 0 0 ml
р Н //	.80 /2.05	〔漂白定着液〕		
			タンク液	補充液
pHは塩酸又は水酸化ナトリ				
	ワムで調整する。	* 11 mm		
	ワムで調整する。	臭化アンモニウム	509	
〔		臭化アンモニウム エチレンジアミン四酢酸	5 0 g	
	ク液、補充液とも			-
		エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩	609	-
臭化アンモニウム	/ 夕液、補充液とも / 0 0 g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸	·	/ . 0 9
タン	ク液、補充液とも	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩	609	_ _ /.09
臭化アンモニウム	/ 夕液、補充液とも / 0 0 g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸	609	  / . 0 g
タン 奥化アンモニウム エチレンジアミン四酢酸	/ 夕液、補充液とも / 0 0 g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩	6 0 <b>9</b> 5 <b>9</b>	<u>-</u>
タン 臭化アンモニウム エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩	1 夕液、補充液とも 1 0 0 g 1 2 0 g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩 硝酸アンモニウム	60 g 5 g	<u>-</u>
タン 奥化アンモニウム エチレンジアミン四酢酸	1 夕液、補充液とも 1 0 0 g 1 2 0 g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩 硝酸アンモニウム 亜硫酸ナトリウム	5 g 5 g 7 2 . 0 g	
タン 臭化アンモニウム エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄 アンモニウム塩	100g 120g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩 硝酸アンモニウム 亜硫酸ナトリウム チオ硫酸ナトリウム	609 59 59 12.09 240ml	
タン 臭化アンモニウム エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩	100g 120g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩 硝酸アンモニウム 亜硫酸ナトリウム チオ硫酸ナトリウム 水を加えて	5 g 5 g 1 2 . 0 g 2 4 0 ml	
タン 臭化アンモニウム エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸	100g 120g 100g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩 硝酸アンモニウム 亜硫酸ナトリウム チオ硫酸ナトリウム 水を加えて	5 g 5 g 1 2 . 0 g 2 4 0 ml	20.09 400ml 1000ml 8.0
タン 臭化アンモニウム エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩	100g 120g 100g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩 硝酸アンモニウム 亜硫酸ナトリウム チオ硫酸ナトリウム 水を加えて p H	5 g 5 g 1 2 . 0 g 2 4 0 ml	
タン 奥化アンモニウム エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩 硝酸ナトリウム	100g 120g 120g	エチレンジアミン四酢酸 第 2 鉄アンモニウム塩 エチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム塩 硝酸アンモニウム 亜硫酸ナトリウム ナオ硫酸ナトリウム 水を加えて p H	5 g 5 g 1 2 . 0 g 2 4 0 ml	20.09 400ml 1000ml 8.0

水を加えて		/ 0 0 0 ml	下塗りを施した三酢酸セルロースフイルム支持
			体上に、下記に示すよりな組成の各層よりなる多
表 3			筒カラー感光材料である試料 4 0 / を作製した。
	第3、第4層に	残留銀盘 (*9/m²)	(感光層の組成)
試料 %	おけるカプラール	Zamu (")	<b>逸布量はハロゲン化銀およびコロイド銀につい</b>
30/(Contro	1) F=//	5 9	- ては銀のタノm2 単位で表わした量を、またカプ
	_	4 /	ラー、添加剤およびセラチンについては9/m²
302(比較例			単位で表わした量を、また増感色素については同
303 "	В	3 9	一層内のハロゲン化銀!モルあたりのモル数で示
304 "	C -	3 3	した。
305	D	3 6	第/層(ハレーション防止層)
306(本発明		2/	黒色コロイド銀 ············ 0.2
307	(11)	23	<b>セラチン / . 3</b>
308	(13)	2 4	E x M - ?
309 "	(20)	24	UV-/
3/0 "	(21)	20	U V - 2
			U V - 3
ト男とり明らか	なよりに本発明の	試料では残留	Solv-/
	内であることがわれ		Solv-2
<b>欧血</b> 以关州工矿石	· 17 C B B C C M 177	· · · · · ·	
Solv - 3		0 . 0 \$	ExC-/
第2層(中間層)			E x C - 2 0. s o
ゼラチン		/ . 0	ExC-3 0. 03
u v - /		0. 03	E x C - 4 0 . / 2
E x C - 4	,,, ,,, ,,, ,,, ,,, ,,, ,,, ,,,	0. 02	E x C - s 0. 0 /
E x F - /	··· ··· ··· ··· ··· ··· ··· ··· ··· ··	. 0. 004	第4階(高感度赤感乳剤層)
Solv - /		0 . /	沃臭化銀乳剤(AgI 6 モル系、コア
Solv - 2		0. /	シエル比!:!の内部高 Ag I 型、
第3層(低感胺赤	感乳剂層")		球相当径0.7μ、球相当径の変
沃典化靈乳剤(	AgI 4モルる、均		動係数!ょる、板状粒子、直径/
	相当径の、ケル、球		厚み比3.0) 塗布銀量0.7
当径の変動係	《数·2·0·8、板状粒	子、	ゼラチン:
直径ノ厚み出	23.0) 塗布銀量	/ . 2	ExS-/
沃臭化銀乳剤(	AgI 3モル省、均		ExS-2 2. 3×/0 <sup>-5</sup>
	相当径0.3 4、球		ExC - 2 0. 3 2
	、数/ょる、球形粒		ExC-7 0. 0 s
	上/.0)塗布銀量		ExC-4
			Solv-/ o. os
			Solv-3
·			40° + 20° / rts RR 20° \

5.0 ml

富士ドライウエル

第3層(中間層)

ゼラチン o. s	ЕхҮ-// 0. 03
C p d - / 0 . /	Solv-/ 0. 3
Solv - / 0. 0 s	Solv - 4
第 6 屬 ( 低感废緑感乳剂層 )	第 7 周 ( 高 感 废 緑 感 乳 剤 屬 )
沃奥化銀乳剤(AgI 4 モルる、コア	沃奥化銀乳剤(AgI 4 モル多、コア
シエル比!:!の表面高 A g I 型、	シエル比!:3の内部高AgI型、
球相当径0.5μ、球相当径の変	球相当径の.7μ、球相当径の変
動係数/よる、板状粒子、直径/	動係数20%、板状粒子、直径/
厚み比4.0)塗布銀畳0.33	/厚み比 s . o ) 造布銀畳 o . 8
沃臭化銀乳剤(AgI 3 モルる、均一	E x S - 3 5 × / 0 <sup>-4</sup>
AgI型、球相当径 O. 3 A、球相	ExS - 4 3 × / 0 <sup>-4</sup>
当径の変動係数25%、球形粒子、	E x S - 5 / x / 0 <sup>-4</sup>
直径/厚み比/.0)塗布銀量0.20	E x M - 8 0. /
<b>ゼラチン / . 0</b>	E x M - 9 0. 0 2
E x S 3 5 × / 0 -4	E x Y - // 0. 0 3
ExS-# 3×/0-4	ExC-2 0. 03
E x S - 3 / × / o -4	E x M - / 4 0. 0 /
E x M - 8 0. 4	Solv-/
E x M - 9 0. 0 7	Solv - # 0. 0/
E x M - 10 0. 02	<b>新</b> 『曆(中間曆)
ゼラチン 0. s	第10層(イエローフイルター層)
Cpd-/	黄色コロイド銀 0.05
Cpd-/	黄色コロイド銀 0.05 ゼラチン 0.5
Cpd-/	黄色コロイド銀 0.05 ゼラチン 0.5 Cpd-2 0./3
Cpd-/	黄色コロイド銀 0.05 ゼラチン 0.5 Cpd-2 0./3 Cpd-/ 0./0
Cpd-/	黄色コロイド銀       0.05         ゼラチン       0.5         Cpd-2       0./3         Cpd-/       0./0         第1/層(低感度青感乳剤層)
Cpd-/	黄色コロイド銀
Cpd-/************************************	黄色コロイド銀
Cpd-/	黄色コロイド銀       0.05         ゼラチン       0.5         Cpd-2       0./3         Cpd-/       0./0         第1/層(低感度青感乳剤層)         灰臭化鏝乳剤(AgI 4.5モルラ、         均-AgI型、球相当径0.7μ、         球相当径の変動保数15号、板状
Cpd-/************************************	黄色コロイド銀       0.05         ゼラチン       0.5         Cpd-2       0./3         Cpd-/       0./0         第1/層(低感度育感乳剤層)         灰臭化銀乳剤(AgI 4.5モルラ、         均一AgI型、球相当径0.7μ、         球相当径の変動保数15号、板状         粒子、直径/厚み比7.0)塗布
Cpd-/	黄色コロイド銀       0.05         ゼラチン       0.5         Cpd-2       0./3         Cpd-/       0./0         第1/層(低感度育感乳剤層)         灰臭化銀乳剤(AgI 4.5モル%、         均-AgI型、球相当径0.7μ、         球相当径の変動係数15%、板状         粒子、直径/厚み比7.0)塗布         銀量
Cpd-/	黄色コロイド銀       0.05         ゼラチン       0.5         Cpd-2       0./3         Cpd-/       0./0         第1/層(低感度育感乳剤層)         灰臭化銀乳剤(AgI 4.5モルラ、         均一AgI型、球相当径0.7μ、         球相当径の変動保数15号、板状         粒子、直径/厚み比7.0)塗布
Cpd-/	黄色コロイド銀       0.05         ゼラチン       0.5         Cpd-2       0./3         Cpd-/       0./0         第1/層(低感度育感乳剤層)         灰臭化鏝乳剤(AgI 4.5モルが、         均一AgI型、球相当径0.7 μ、         球相当径の変動係数15%、板状         粒子、直径/厚み比7.0)塗布         銀量       0.3         灰臭化鏝乳剤(AgI 3モルが、均一AgI型、球相当径0.3 μ、球相
Cpd-/・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	黄色コロイド銀       0.05         ゼラチン       0.5         Cpd-2       0./3         Cpd-/       0./0         第1/層(低感度膏感乳剤層)       次臭化緩乳剤(AgI 4.5モルラ、         均一AgI型、球相当径0.7μ、       球相当径0.7μ、         校子、直径/厚み比7.0) 盗布       銀量         一AgI型、球相当径0.3μ、球相         当径0変動係数25易、板状粒子、
Cpd-/・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	世色コロイド銀

E x Y - /3 0. 0 7
E x Y - / 5 0. 5
E x C - /7 / . 0
Solv - / 0. 20
第12層(高感度青感乳剂層)
沃奥化銀乳剤(AgI 10モル系、内部
高 A g I 型、球相当径 / . O A 、球
相当径の変動係数25%、多重双
晶板状粒子、直径/厚み比2.0)
塗布銀量 ······· 0 . 5
ゼラチン O. s
ExS-6
ExY-/s 0, 20
E x Y - /3 0 . 0 /
Solv-/
第 / 3 層(第 / 保護層)
ゼラチン 0.8
U V - # 0. /
U V - s
Solv -/ 0. 0/

UV - A

$$\begin{array}{cccc} & CH_3 & CH_3 \\ & & \downarrow \\ & & \downarrow \\ & & \leftarrow \\ & \leftarrow \\ & &$$

U V - 5

$$\begin{array}{c|c}
C_2H_5 \\
C_2H_5
\end{array}
N-CH=CH-CH=C$$

$$\begin{array}{c|c}
COOC_8H_{17} \\
SO_2C_6H_5
\end{array}$$

均一AgI型、球相当径0.07

ポリメチルメタクリレート粒子

Cpd-4 ...... 0. 5

各層には上記の成分の他に乳剤の安定化剤Cpd -3(0.049/m2)、界面活性剤Cpd-4 (0.028/m2)を塗布助剤として添加した。 その他以下の化合物 Cpd-s(0.59/m2)~ Cpd-6(0. 59/m2)を添加した。



Solv-2 フタル酸ジブチル

Solv - 3

$$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \text{(t)}C_5H_{11} & \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \end{array} \\ \text{(t)}C_5H_{11} & \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \end{array} \end{array}$$

Cpd-/

Cpd - 2

$$C p d - S \qquad C p d - S$$

$$O \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} O$$

$$H \xrightarrow{N} O$$

$$H \xrightarrow{N} O$$

$$H \xrightarrow{N} O$$

$$\begin{array}{c} \text{E x C - /} \\ \text{(t)} \text{H}_{11} \text{C}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OCHCONH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{NHCONH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CI} \\ \text{OCHCONH} \end{array}$$

ExC-3

$$C_2H_5$$
 $C_5H_{11}$ 
 $C_5H_{11}$ 

ExC-#

$$C_{5}H_{11}(t)$$

OH

$$CONH(CH_2)_3O$$

$$C_{5}H_{11}(t)$$

OH

$$OH NHCOCH_3$$

$$N_aO_3S$$

SO\_3N\_a

$$\begin{array}{c|c} E \times M - 9 \\ & C_2H_5 \\ & OCHCONH \\ & C_5H_{11}(t) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_2H_5 \\ & OCHCONH \\ & OCH_3 \end{array}$$

# E x Y - //

$$(CH_3)_3 CCOCHCONH \longrightarrow C_5 H_{11}(t)$$

$$C_5 H_{11}(t)$$

$$C_7 H_{11}(t)$$

$$C_8 H_{11}(t)$$

$$C_8 H_{11}(t)$$

#### E x M - / 2

### E x Y - / 3

#### E x M - / 4

$$(t)C_{5}H_{11} \xrightarrow{C_{2}H_{5}} 0CHCONH \xrightarrow{CONII-C} N$$

$$(t)C_{5}H_{11} \xrightarrow{CONII-C} N$$

$$CONII-C$$

$$C$$

$$C$$

#### E x Y - / s

E x C - / 6

E x Y - / 7

E x S - 4

ExS-5

E x S - 6

$$\alpha \xrightarrow{S} CH \xrightarrow{S} \alpha \\ \downarrow 0 \\ \downarrow 0 \\ (CH_2)_4 SO_3^{\Theta} \qquad (CH_2)_4 SO_3 N_2$$

H - /

E x S - /

E x S - 2

$$C_{2H_{5}}$$

$$C_{2H_{5}}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{2H_{5}}$$

$$C_{2H_{5}}$$

$$C_{2H_{5}}$$

$$C_{2H_{5}}$$

$$C_{2H_{5}}$$

$$C_{1}$$

$$C_{2}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{2}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{2}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{2}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{2}$$

$$C_{3}$$

$$C_{1}$$

$$C_{1}$$

$$C_{2}$$

$$C_{3}$$

$$C_{1}$$

$$C_{2}$$

$$C_{3}$$

$$C_{3}$$

$$C_{4}$$

$$C_{1}$$

$$C_{2}$$

$$C_{3}$$

$$C_{3}$$

$$C_{4}$$

$$C_{4}$$

$$C_{4}$$

$$C_{4}$$

$$C_{5}$$

$$C_{5}$$

$$C_{5}$$

$$C_{6}$$

$$C_{7}$$

$$C$$

E x S - 3

$$\begin{array}{c|c}
C_{2}H_{5} \\
C_{2}H_{5} \\
C_{2}H_{5} \\
C_{1} \\
C_{2}H_{3} \\
C_{1} \\
C_{2}H_{5} \\
C_{2}H_{5} \\
C_{1} \\
C_{2}H_{5} \\
C_{2}H_{5} \\
C_{3} \\
C_{4} \\
C_{5} \\
C_$$

ExF - /

(試料402~410の作製)

試料 40 / において第 3 層、第 4 層のカプラー  $E \times C - 2$  のかわりに表 / に示したカプラー A、 B、 C、 D、 (2)、 (//)、 (/3)、 (20)、 (2/) にそれぞれ等モルおきかえした以外、試料 40 / と同様にして作製した。

得られた試料 # 0 / ~ # / 0 を実施例 / の処理 工程(Ⅲ)と同様にしてランニング処理し、残留 銀量を測定した。その結果、実施例 / と同様な結 果を得た。

特許出顧人 富士写真フィルム株式会社

# 手続補正書

昭和62年5月/3日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 62年 等 願 第 4908/ 号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料及び

その処理方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

神奈川県南足柄市中沼210番地 住 所 名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者

茜 关

-CO 2 CHCO 2 C 12 H 25

С12 Н 25 ОСОСНОСО

連絡先 〒106 東京都港区西麻布 2 丁目26番30号 富士写真フィルム株式会社 東京本社 電話 (406) 2537



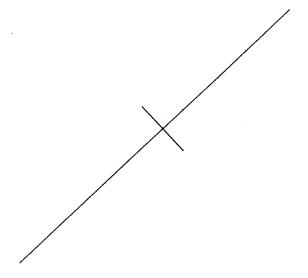


4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」 の機

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下 記の通り補正する。



第118頁の化合物Cー3の構造式を

と補正する。